# JOURNAL

FÜR

## PRAKTISCHE

# CHEMIE

## NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 121

1 9 2 9

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze,
die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Chem. Lib
Harv.



# Inhalt

## zu Band 121

(Neue Folge)

### Erstes, zweites und drittes Heft

(Februar 1929)

Seite

Mitteilung aus der chemischen Abteilung des Physikalisch-Chem. Instituts der Universität Leipzig.

Edgar Nietz: Quantitative elektrolytische Reduktionen. I. Teil: Reduktion des dreiwertigen Eisens zu zweiwertigem . . . . . 1

Mitteilung aus der chemischen Abteilung des Physikalisch-Chem. Instituts der Universität Leipzig.

Edgar Nietz: Quantitative elektrolytische Reduktionen. II. Teil: Reduktion der Salpetersäure. Mit 3 Figuren. 27

Mitteilung aus dem Laboratorium für organ. Chemie der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg).

Arne Fredga: Über Selencyanpropionsäuren. I. Mit einer Figur . . . . . 56

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Paul Pfeiffer, Helmut Schmitz und Toshi Inoue: Versuche zur Darstellung von Molekülverbindungen aromatischer Jodide. Mit 9 Figuren . . . . . 70

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler und H. Rüping: Synthese von Phenylindonen aus Nitrilen der Zimtsäurereihe . . . . . 85

## Viertes, fünftes und sechstes Heft

(März 1929)

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen und Pharmazeutischen Institut der Universität Halle a/S.

Julius August Müller: Zur Kenntnis des Euphorbons aus Euphorbiumharz . . . . . 97

Mitteilung aus dem Chemisch-techn. Laboratorium der Technischen Hochschule München.

Hans Th. Bucherer und Erich Hoffmann: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 13. Mitteilung: Über Erweiterungen der Sulfitreaktionen auf Resorcin (Synthese von m-Oxy-azofarbstoffen), p-Phenylendiamin und ihre Derivate . . . . . 113

Mitteilung aus dem Organisch-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

J. Bredt: Über die Konstitution des Manasseschen $\alpha$- und $\beta$-Oxycamphers (Ortho-exo- und ortho-endo-Oxycamphers). Zweite Mitteilung . . . . . 153

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Moskau.

S. M. Scherlin und W. W. Wasilewsky: Allyl-$\beta$-oxäthylsulfid und seine Derivate . . . . . 173

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Hanns John: Chinolinderivate. XI. Synthese substituierter 2-Phenyl-4-äthyl-chinoline . . . . . 177

## Siebentes, achtes und neuntes Heft

(März 1929)

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.

Kurt Heller: Zur Kenntnis der Arylamide aromatischer Carbon- und Sulfosäuren . . . . . 193

Mitteilung aus dem Laboratorium der schwedischen Handelshochschule in Helsingfors.

A. M. Nordström: Untersuchung des finnischen Fichtenharzbalsams . . . . . 204

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Josef Zehenter, Hans Bohunek und Eduard Nowotny: Zur Kenntnis der Metaoxytolylsulfone und der Metakresolsulfosäuren . . . . . 223

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.

D. Vorländer und Kurt Gieseler: p-Methoxyzimtaldehyd und p-Methoxy-5-phenylpentadienal-1 . . 237

D. Vorländer und Kurt Gieseler: p-Methoxycinnamylidenessigsäure . . . . . 247

Mitteilungen aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese des Acetosyringons . . . 255

F. Mauthner: Untersuchungen über die γ-Resorcylsäure 259

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

R. Stollé und W. Badstübner: Über einige Naphtho-4,5-thiazol-1,2-(naphth-i-thiazol-1,2)-abkömmlinge . 266

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller: Notiz über cyclische N-Oxy- und N-Oxoverbindungen . . . . . 269

Mitteilungen aus dem Chem. Laboratorium der landwirtschaftl. Fachabt. der Prager Deutschen Technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.

Alfred Eckert: Über Reduktionsprodukte des 1,1′-Dianthrachinonyl . . . . . 273

Alfred Eckert: Notiz über das Rubicen . . . . . 278

Mitteilungen aus den Chem. Laboratorien der landwirtschaftl. Fachabt. der Prager Deutschen Technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd und des Deutschen Staatsgymnasiums in Rumburg.

Alfred Eckert und Max Klinger: Über Poly-Jod-Anthrachinone . . . . . 281

## Zehntes, elftes und zwölftes Heft

(April 1929)

Mitteilung aus dem Physikalisch-Chem. Institut der Universität Leipzig, Chemische Abteilung.

Herbert Töpelmann: Zur schnellelektrolytischen Bleibestimmung als Blei(4)oxyd. Mit 5 Figuren . . 289

Seite

Mitteilung aus dem Physikalisch-Chem. Institut der Universität Leipzig, Chemische Abteilung.

Herbert Töpelmann: Die Amphoterie des Blei(2)- und des Blei(4)oxyds. Mit einer Figur . . . . . 320

F. Krauss und T. von Heidlberg: Zur Kenntnis „heterogener" Halogenokomplexe des dreiwertigen Eisens . . 364

Mitteilung aus dem Physiolog.-Chem. Laboratorium der landwirtschaftl. Akademie in Gorki (Weißrußland) und Org.-Chem. Laborat. des Polyt. Instituts Iwanowo-Wosnessensk.

T. N. Godnew und N. A. Naryschkin: Über $\alpha,\alpha'$-Dipyrryl-pentandion und $\alpha,\alpha'$-Dipyrryl-butandion . . 369

Mitteilung aus dem Chem. Labor. der Akademie der Wissenschaften zu München.

L. Vanino und F. Schmid: Über rotleuchtende Erdalkaliphosphore. 6. Mitteilung . . . . . 374

Mitteilung aus der chemischen Abteilung des Physikalisch-Chem. Instituts der Universität Leipzig

# Quantitative elektrolytische Reduktionen

I. Teil

## Reduktion des dreiwertigen Eisens zu zweiwertigem

Von **Edgar Nietz**

(Eingegangen am 23. November 1928)

Inhalt: I. Allgemeine Richtlinien. — II. Allgemeines über elektrolytische Reduktionen. — III. Experimentelles. 1. Lösungen und Kontrolle des Eisengehalts. 2. Versuchsanordnung. 3. Die benutzten Diaphragmen. a) Tonzellen, b) Kollodiumzellen. 4. Vorversuche. — IV. Fehlerquellen, die mit der Verwendung der Diaphragmen zusammenhängen. 1. Auftreten von Fe im Anodenraum. a) Tonzellen, b) Kollodiumzellen, c) Versuche, das Auftreten von Fe im Anodenraum zu verhindern. 2. Adsorption durch die Zellwand, a) Tonzellen, b) Kollodiumzellen. 3. Unvollständigkeit der Reduktion. — V. Der Reduktionsverlauf. — VI. Ausführungsweise und Prüfung verschiedener Verfahren. 1. Versuche mit Diaphragmen ohne mechanische Rührung. a) Abhängigkeit des Fehlers von der Fe-Konzentration, b) Reproduzierbarkeit. 2. Kontrollversuche nach Hostetter. 3. Kontrollversuche nach Allan. a) Vollständigkeit der Reduktion, b) Reduktionen mittels „kurzgeschlossener" Zellen. 4. Fehlerquellen bei Reduktionen mit löslichen Anoden. a) Elektrolytische Reduktion der $H_2SO_4$, b) Bildung von Metallschlamm, c) Eisengehalt des Anodenmaterials, d) Kathodische Abscheidung von Fe-Zn-Gemischen. 5. Einfluß des Kathodenmaterials. 6. Vergleichende Versuche nach verschiedenen Verfahren. — VII. Verallgemeinerung der Ergebnisse der Fe-Reduktion 1. Verhalten der Diaphragmen. 2. Verlauf der Reduktion. — Zusammenfassung der Ergebnisse.

### I. Allgemeine Richtlinien

Der im folgenden behandelten Methode lag die Aufgabe zugrunde, die Reduktionswirkung des elektrischen Stromes analytisch zu verwerten, und zwar sollte die Reduktion bis zu einer von der Metallstufe verschiedenen Wertigkeitsstufe geführt

werden, die eine genaue und einfache Bestimmung des reduzierten Stoffes gestattet.

Die Anwendung der elektrolytischen Reduktion kommt nur in Betracht für mehrwertige Elemente, deren Abscheidung als Metall bei einem erheblich unedleren Potential vor sich geht, als die Reduktion bis zur gewünschten Wertigkeitsstufe, außerdem für einige Anionen. Soweit bekannt, liegen bis jetzt quantitative Untersuchungen vor über die elektrolytische Reduktion von dreiwertigem zu zweiwertigem Eisen, vierwertigem zu dreiwertigem Titan, Nitration zu Ammoniumion, Arsenition zu Arsenwasserstoff.[1]) Möglich erscheint ferner die quantitative elektrolytische Reduzierbarkeit des Mo, V, Sb, der Sauerstoffsäuren des Chlors, der Persulfate usw.

Bei der Ausführung quantitativer Elektroreduktionen lassen sich zwei wesentlich verschiedene Fälle unterscheiden:

1. die Oxydation — Reduktion verläuft umkehrbar (Fe, Ti).

2. Die Reduktion verläuft unter bestimmten Bedingungen (Acidität, Stromdichte) praktisch lediglich in einer Richtung ($NO_3'$ zu $NH_3$ in saurer Lösung).

Im ersteren Fall wird man zu verhindern suchen müssen, daß die kathodisch-reduzierte Substanz an der Anode teilweise wieder oxydiert wird: man wird Anodenraum und Kathodenraum voneinander durch ein poröses Diaphragma trennen oder lösliche Anoden anwenden. Bei nur in einer Richtung verlaufenden Reduktionen werden unangreifbare Anoden zur Verwendung gelangen und eine Trennung der Elektrodenräume wird fortfallen können. Es ergibt sich daraus, daß die elektroanalytische Reduktion nach folgenden 3 Verfahren ausgeführt werden kann:

1. Verwendung unlöslicher Anoden; durch Diaphragmen getrennte Elektrodenräume.

2. Verwendung unlöslicher Anoden; nicht getrennte Elektrodenräume.

3. Verwendung löslicher Anoden; nicht getrennte Elektrodenräume.

Durch Anwendung rotierender Elektroden (Kathoden) läßt sich die Versuchsanordnung noch weiter differenzieren. So

[1]) Über die Literatur siehe die einzelnen Abschnitte.

können, wie Allan[1]) gezeigt hat, auch im Falle umkehrbar verlaufender Oxydo-Reduktionen mittels unlöslicher Anoden ohne Diaphragmen nahezu quantitative Resultate erzielt werden.

Um über die analytische Verwendbarkeit der genannten Verfahren klaren Aufschluß zu gewinnen, sind

1. die Fehlerquellen im Zusammenhang mit dem Reaktionsverlauf und sekundär auftretenden Erscheinungen untersucht worden. Es schloß sich daran

2. die nach Möglichkeit quantitative Ermittelung der einzelnen in der Methode liegenden Teilfehler.

3. Wurde auf Einfachheit und befriedigende Reproduzierbarkeit der verschiedenen Arbeitsweisen besonderes Gewicht gelegt.

Als Beispiel eines Kations wurde Eisen, als Beispiel eines Anions Nitration gewählt. Die Elektroreduktion beider Stoffe ist bereits „wie erwähnt" von einer Reihe von Analytikern untersucht worden, so daß ein Teil der Arbeit in einer Nachprüfung älterer Angaben bestehen mußte.

Bestimmend für die Wahl des Eisens war die außerordentliche Empfindlichkeit der Reaktion des dreiwertigen Eisens mit Rhodan, die einen Einblick in Fehlerquellen ermöglichte, die sonst leicht übersehen werden können. So konnten am Eisen die analytische Verwendbarkeit der Diaphragmen und der zeitliche Verlauf der Elektroreduktion studiert werden. Außerdem konnte die Reduktion des Eisen-(3)-Ions nach allen drei genannten Verfahren ausgeführt werden, so daß die Möglichkeit eines Vergleiches der einzelnen Arbeitsweisen vorlag.

Bei der Untersuchung der Nitratreduktion gewann die analytische Seite einen solchen Umfang, daß die Frage nach dem Reaktionsverlauf nur berührt, nicht aber völlig gelöst werden konnte [vgl. den II. Teil].

## II. Allgemeines über elektrolytische Reduktionen

Nach der wohl allgemein angenommenen Auffassung[2]) ist die Beladung der Kathode mit atomarem H bzw. die Ent-

[1]) Vgl. Abschnitt II.

[2]) M. Le Blanc, Lehrb. d. Elektrochem. S. 327 u. 340 (1921); F. Förster, Elektrochem.-wäß. Lösg. S. 304 u. 570 (1921).

stehung instabiler „Hydrüre“ als primärer Vorgang bei der kathodischen Polarisation anzusehen. Ein Teil des entstehenden H reagiert mit dem Depolarisator, während ein anderer Teil, genügend hohe Stromdichte vorausgesetzt, als gasförmiger $H_2$ entweicht.

Der Reduktionsvorgang kann daher für das Fe-(3)-Ion durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$H^{\cdot} + \ominus \longrightarrow H$$

$$(\beta)\ H + Fe^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$$

$$2\,H \longrightarrow H_2.$$

Je niedriger die Konzentration des atomaren H an der Kathode infolge der Reaktion ($\beta$) ist, um so edler ist das Potential, bei dem die Elektrolyse vor sich geht, und um so höher ist die Stromdichte, bei der sichtbare $H_2$-Entwicklung einsetzt. Depolarisierende Wirkung eines Oxydationsmittels und „kritische“ Stromdichte sind danach, wie leicht einzusehen, in erster Linie abhängig 1. von der Geschwindigkeit, mit der der primär entstehende atomare H mit dem Depolarisator reagiert und 2. von der Geschwindigkeit, mit der der Depolarisator durch Diffusion bzw. Überführung in die unmittelbare Nähe der Elektrode gelangt.

Der Einfluß einer Reihe von Faktoren (wie Temperatur, Durchmischung, Elektrodenmaterial usw.) auf den Reduktionsverlauf ist nach dieser Auffassung ein mittelbarer. Er äußert sich darin, daß die Diffusionsvorgänge und die Reaktionsgeschwindigkeit von diesen Faktoren in hohem Grade abhängig sind.

Eine entscheidende Rolle spielt der Depolarisationsvorgang bei der Nitratreduktion. Beim Fe-(3)-Ion ist die kritische Stromdichte für die praktische Ausführung der Reduktion ohne $H_2$-Entwicklung zu niedrig.

Elektrolysiert man eine freie Schwefelsäure enthaltende Ferrisalzlösung mit Platindrahtnetzkathode und rotierender Platindrahtspirale als Anode bei 1—2 Ampere, so läßt sich keine quantitative Reduktion erzielen. Es bildet sich nach einiger Zeit ein stationärer Zustand aus, bei dem etwa 92% der anfänglich vorhandenen Eisenmenge reduziert sind. Da sich das entstandene Fe-(2)-Ion als anodischer Depolarisator be-

tätigt, bedarf die Abhängigkeit dieses Elektrolysenergebnisses vom Verhältnis der kathodischen zur anodischen Stromdichte nach dem eben Ausgeführten keiner näheren Erläuterung.[1])

Um vollständige Reduktion zu erzielen, kann man die Anode mit einem Diaphragma umgeben. Ein Fe-(3-)Reduktionsverfahren nach diesem Prinzip ist von Hostetter[2]) angegeben worden. Eine recht vollständige Reduktion läßt sich aber auch erreichen, wie H. C. Allan[3]) gezeigt hat, wenn man einer rotierenden Kathode mit großer Oberfläche eine kleine Pt-Drahtanode gegenüberstellt und die Flüssigkeit erwärmt (VI, 3). Am wirksamsten ist jedoch die Anwendung eines guten anodischen Depolarisators als Anodenmaterial und zwar einer löslichen Anode[4]) (VI, 3).

## III. Experimentelles

### 1. Lösungen und Kontrolle des Eisengehalts

Die zu den Reduktionsversuchen benutzte etwa 1 % $H_2SO_4$ enthaltende Fe-Lösung wurde aus einem Präparat (Ferroammoniumsulfat puriss. cryst. pro anal.) von de Haën hergestellt, dessen Eisengehalt nach folgenden Methoden bestimmt wurde:

a) an der Hg-Kathode,

b) durch Reduktion mittels des Cd-Reduktors mit nachfolgender Permanganattitration.

Die Resultate der Analyse sind im folgenden zusammengefaßt.

a) Hg-Kathode.

Es enthielten 3,9214 g Mohr'sches Salz im Mittel aus 5 Versuchen mit verschiedenen Mengen 0,5567 g Fe. Die an diesem Resultat angebrachte Mn-Korrektur betrug −0,0007 g.

b) Cd-Reduktor.

25,03 ccm Fe-Lösung entsprach im Mittel aus 6 Versuchen 17,775 g $KMnO_4$-Lösung.

Die Korrektur für die gesamten vorhandenen Verunreinigungen ($H_2SO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, organische Substanzen) betrug 0,031 g $KMnO_4$-Lösung.

---

[1]) Oettel, Z. f. Elektrochem. **1**, 91 (1894).

[2]) J. G. Hostetter, Journ. of the Wash. Acad. of Science **3**, Nr. 16, nach d. Chem. News **108**, 239.

[3]) H. C. Allan, Journ. Am. Chem. Soc. **36**, 937 (1914).

[4]) Diethelm, Diss., Dresden 1912; H. C. Allan, a. a. O.

Die Permanganatlösung wurde nach der üblichen $Na_2C_2O_4$-Methode eingestellt. 1 g $KMnO_4$-Lösung entsprach 1,4083 ccm n/10-Lösung, oder 7,864 mg Fe. In 25,03 g Fe-Lösung waren somit enthalten 0,1395 g Fe.

Nach den Bestimmungen an der Hg-Kathode waren in 25,03 ccm Fe-Lösung $\frac{55{,}67 \times 25{,}03}{100} = 0{,}1393$ g Fe enthalten. Als genauer Eisengehalt in 25,03 ccm Fe-Lösung wurde der Mittelwert aus beiden Versuchsreihen 0,1394 g Fe angenommen.

Die Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen wurde mittels des Colorimeters von Hellige[1]) Nr. 3653/7669 Freiburg i. Br. ausgeführt. Die Genauigkeit war etwa 5—10%. Die Empfindlichkeitsgrenze war 0,004 mg in 6 ccm Flüssigkeit entsprechend einer etwa 0,00001 n/1-Fe-Lösung. Durch Verdünnen auf ein bestimmtes Volumen konnten theoretisch Lösungen beliebiger Konzentration analysiert werden. Da Äther gewöhnlich oxydierende Substanzen enthält, versagte das Verfahren bei Gegenwart von Fe-(2)-Ion. Benutzte man jedoch zum Ausschütteln des $Fe(CNS)_3$ frisch über Na destillierten Äther, so gelang die Bestimmung von Fe-(3)-Ion neben beliebigen Mengen Fe-(2) Ion. Es konnten auch kleine Mengen Fe-(2)-Ion neben wenig Fe-(3)-Ion bestimmt werden: zuerst wurde das Fe-(3)-Ion bestimmt und darauf nach Oxydation mittels einiger Tropfen $H_2O_2$-Lösung die Summe Fe-(2)-Ion + Fe-(3)-Ion.

## 2. Versuchsanordnung

Als Elektrolysiergefäß diente ein 80 ccm fassendes Becherglas, dessen Durchmesser etwa 5 mm weiter war als der der benutzen zylindrischen Pt-Drahtnetzelektrode.

Dimensionen der Pt-Kathode: Höhe 5 cm, Durchmesser 3,5 cm, Fläche etwa 65 qcm.

Dimensionen der Pt-Anode: Höhe 4 cm, Durchmesser 0,15 cm, Fläche 4,2 qcm.

Das Elektrolysiergefäß wurde mit einem durchlochten Uhrglas bedeckt, durch das das Glasrohr der Anodenzelle (siehe 3) führte. Die Menge der Flüssigkeit betrug etwa 40—50 ccm. Der obere Rand der Zelle befand sich immer über dem Niveau der Flüssigkeit, deren Menge so bemessen war, daß das Flüssigkeitsniveau in der Zelle um etwa 1—2 cm höher stand als im Kathodenraum.

Im Innern der Zelle befand sich verdünnte $H_2SO_4$. Nachdem in das Elektrolysiergefäß die zu analysierende Eisenlösung abpipettiert und eine bestimmte Menge $H_2SO_4$ zugefügt worden war, wurde das Glasrohr der Zelle durch das Loch des Uhrglases geschoben und die Anode in die Zelle gesteckt. Nach Einschaltung des Stromes wurde dann erst die Zelle in den Elektrolyten getaucht. Dadurch wurde erreicht, daß die Zellwand nicht bei Stromlosigkeit mit der Fe-Lösung in Berührung kam. Eine gewisse Durchmischung fand durch den aufsteigenden $H_2$

[1]) Z. f. anal. Chem. 52, 137 (1913).

statt. Das Uhrglas wurde während der Elektrolyse einige Male, wie üblich, mittels der Spritzflasche gespült.

Die Reduktionsdauer betrug bei 0,1394 g Fe und 1 Ampere etwa 40 Min. Nach beendeter Reduktion wurde die Lösung in ein 800 ccm fassendes Becherglas gegossen und die Flüssigkeit mit $KMnO_4$ in der Kälte titriert.

## 3. Die benutzten Diaphragmen

Es kamen zweierlei Diaphragmen zur Verwendung:

a) Tonzellen aus Pukallmasse der Berliner Porzellanmanufaktur, und

b) Kollodiumzellen.

### a) Tonzellen[1])

Dimensionen: Höhe 5,8 cm, äußerer Durchmesser 1,4 cm, mittlere Wandstärke etwa 0,1 cm, Inhalt etwa 6 ccm. Gewicht einer Zelle 8,47 bis 8,54 g, Porenvolum 0,51—0,53 ccm. Durchlässigkeit für $H_2O$ bei 1 cm Überdruck:

0,045 ccm/h bei 1 Stunde Filtrationsdauer,
0,016 ccm/h „ 21 Stunden „ .

Spannungsabfall zu beiden Seiten der Zellwand während der Elektrolyse bei 5% $H_2SO_4$ und 2 Ampere annähernd 1,1 Volt. In das offene Ende der Zelle wurde mittels eines Gummiringes ein etwa 8 mm weites Glasrohr gasdicht eingepaßt.

Die von Tardy und Guye ausgearbeitete exakte Methode zur Bestimmung der „charakteristischen" Konstanten für die Zellen konnte nicht angewandt werden, weil diese Größen (Porosität, Durchlässigkeit usw.) unter den Versuchsbedingungen nicht reproduzierbar waren.

### b) Kollodiumzellen[2])

Die Herstellung erfolgte ähnlich der der „Ultrafilter" aus eisenfreiem Filtrierpapier. In doppelter Schicht wurde um das eine Ende eines Glasrohres (Durchmesser 1 cm) eine Rolle gewickelt, so daß ein Teil der Rolle (5 cm) über das Glasrohr hinausragte. Das freie Ende der Rolle wurde mit einer Korkscheibe verschlossen. Durch mehrmaliges Eintauchen in eine Kollodiumlösung und darauf folgendes kurzes Trocknen an der Luft wurde eine Kollodiumzelle erzeugt. Nach darauf folgendem mehrstündigen Trocknen an der Luft hatte sie eine genügend kleine Durchlässigkeit erlangt. Sie wurde in $H_2O$ aufbewahrt Vor dem Benutzen wurde sie wieder in Kollodium getaucht und $^1/_2$ Stunde getrocknet.

---

[1]) H. Ost u. Klapproth, Z. f. ang. Chem. 828 (1900); M. Le Blanc, Z. f. Elektrochem. **7**, 290 u. 653 (1901); A. Tardy u. P. A. Guye, Journ. d. Chem. phys. **2**, 79 (1904); W. D. Treadwell, Annal. Chem. **2**, 172 (1924).

[2]) Bechhold, Z. phys. Chem. **60**, 257 (1907) u. andere Arbeiten; Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **22**, 72, 143 (1918).

Dimensionen: Höhe 5 cm, Durchmesser 1 cm. Durchlässigkeit für $H_2O$ bei 1 cm Überdruck 0,01—0,015 ccm/h. Der Spannungsabfall war sehr beträchtlich, etwa 5 Volt bei 1 Ampere.

Die Vorzüge der Kollodiumzellen bestanden in folgendem:

1. Die Zellen waren vollständig Fe-frei und konnten nach der Reduktion verascht und auf Fe analysiert werden.

2. Für jeden Versuch konnte erforderlichenfalls eine frische Zelle von beliebigen Dimensionen hergestellt werden.

Sie hatten jedoch den Nachteil, daß die Durchlässigkeit für Fe nicht so konstant und gering war, wie bei den Tonzellen.

## 4. Vorversuche

Es zeigte sich, daß bei der angegebenen Versuchsanordnung die maximale Ausbeute an Fe 99,6—99,7% betrug. Der annähernd konstante Fehler war mithin 0,4—0,3% der angewandten Menge. Folgende Tabelle gibt die Resultate einiger Analysen wieder, aus denen die einzelnen in Betracht kommenden Fehlerquellen ersichtlich sind.

| | Vor jedem Versuch gereinigte Tonzelle | | Jedesmal neue Kollodiumzelle | |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | Wenig durchlässige Zelle | Stark durchlässige Zelle |
| Im Kathodenraum $Fe^{..}$ | 0,13890 g | 0,13901 g | 0,13901 g | 0,13841 g |
| Im Kathodenraum $Fe^{...}$ | 0,00005 g | 0,00003 g | 0,00005 g | 0,00003 g |
| Im Anodenraum $Fe^{..}$ . | 0,00001 g | 0,000005 g | 0,00003 g | 0,00080 g |
| In der Zellwand Fe. . | 0,00023 g | 0139,21 g | 0,00033 g | 0,00033 g |
| Gesamtmenge Fe . . . | 0,13919 g | 0,13936 g | 0,13942 g | 0,13957 g |

Zur Bestimmung des nicht reduzierten $Fe^{...}$ im Kathodenraum wurde die elektrolysierte Lösung einschl. Spülwasser auf genau 250 ccm aufgefüllt, davon 10 ccm zur colorimetrischen Untersuchung auf $Fe^{...}$ abpipettiert, während der Rest mit Permanganat titriert wurde. Die Bestimmung des Fe in der Wand der Tonzelle geschah durch Auskochen mit Salzsäure (III, 2). Das durch die Wand der Kollodiumzellen zurückgehaltene Fe konnte nach Veraschen der Zelle und Lösen des Rückstandes in konz. Salzsäure leicht direkt bestimmt werden.

Aus der Tabelle geht hervor, daß der methodische Fehler auf folgende drei Ursachen zurückgeführt werden kann:

1. tritt während der Elektrolyse Fe im Anodenraum auf,

2. wird Fe durch die Zellwand zurückgehalten,
3. ist die Reduktion nicht ganz vollständig.

Die im folgenden beschriebenen Maßnahmen zur Verringerung der Teilfehler gewähren gleichzeitig Aufschlüsse über die Vorgänge während der Elektrolyse.

## IV. Fehlerquellen, die mit der Verwendung der Diaphragmen zusammenhängen

### 1. Auftreten von Fe im Anodenraum

#### a) Tonzellen

Charakteristisch für Tonzellen war, wie schon erwähnt (III, 5), die Abnahme der Durchlässigkeit mit der Benutzungsdauer. Auch bei reinen Diffusionsversuchen (d. h. ohne Strom) zeigte sich in der Regel dasselbe Verhalten.

Auf diesem Umstande beruhte es, wie aus einer großen Zahl von Versuchen hervorging, daß weder die Dauer der Elektrolyse, noch die Stromstärke oder die Temperatur einen deutlich erkennbaren Einfluß auf die in den Anodenraum diffundierende $Fe'''$-Menge ausübten. Auch war von Proportionalität mit der Konzentration des Fe im Kathodenraum keine Rede, ja nicht einmal Symbasie konnte festgestellt werden.

Bei gleichmäßiger Behandlung der Zelle nach jeder Elektrolyse — 15 Min. langes Kochen mit verd. $H_2SO_4$ — schwankte die Fe-Menge im Anodenraum zwischen 0,005—0,01—0,04 mg.

Die einmal in den Anodenraum gelangte Fe-Menge änderte sich während der Elektrolyse durch Überführung nur sehr wenig.

Gleichzeitig mit den Fe-(3)-Ionen diffundierten $SO_4''$-Ionen entgegengesetzt zur Richtung des elektrischen Stromes aus dem Anodenraum in den Kathodenraum, wie aus Versuchen hervorging, bei denen sich HCl im Kathodenraum und $H_2SO_4$ im Anodenraum befand.

b) Die Kollodiumzellen verhielten sich insofern übereinstimmend mit den Tonzellen, als die im Anodenraum auftretende Fe-Menge ebenfalls durchaus von der Vorgeschichte der Zelle abhing. Es gelang daher auch hier nicht, die Gesetzmäßigkeiten quantitativ zu erfassen. Die Fe-Menge war im allgemeinen größer als bei Tonzellen und zwar: 0,03 mg bis 0,8 mg; Mengen von der Größenordnung des letzteren Wertes wurden

ziemlich regelmäßig bei nicht genügend langem Trocknen der Zelle vor der Elektrolyse beobachtet. Elektrolysierte man eine schon benutzte (Fe-haltige) Zelle in reiner $H_2SO_4$, so trat ein Teil des Fe im Anodenraum auf in einer Menge, die von derselben Größenordnung war wie bei der Elektrolyse einer $^1/_{20}$-n. Fe-Lösung. Auch dieser Umstand erhöhte die Unübersichtlichkeit der Verhältnisse.

### c) Versuche, das Auftreten von Fe im Anodenraum zu verhindern

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Konzentration der $H_2SO_4$ im Anodenraum und Kathodenraum von keinem nennenswerten Einfluß auf die in den Anodenraum gelangende Fe-Menge war, gelang es auf zwei Wegen, das Auftreten mit Rhodan nachweisbarer Fe-Mengen im Anodenraum zu verhindern: 1. durch Erhöhung des hydrostatischen Überdruckes im Anodenraum und 2. durch wiederholte Benutzung derselben Tonzelle.

1. Wurde der Überdruck im Anodenraum bis 1,3 m gesteigert, so zeigte die Anodenflüssigkeit bei Verwendung mäßig durchlässiger Kollodiumzellen erst 10—25 Min. nach Beginn der Elektrolyse eine sich allmählich verstärkende Rhodanreaktion. Die Stromstärke variierte zwischen 0,5—2 Ampere, der auf die Wand der Kollodiumzelle entfallende Spannungsabfall belief sich auf etwa 5 Volt.

2. Bemerkenswert ist das Ergebnis folgender Versuchsreihe, die mit ein und derselben Tonzelle fortlaufend ausgeführt wurde.

| Nr. | $Fe^{..}$ im Kathodenraum | $Fe^{...}$ im Anodenraum |
|---|---|---|
| 1 | 99,80% | 0,010 mg |
| 2 | 99,76% | 0,005 „ |
| 3 | 99,66% | Keine Rhodan-R. |
| 4 | 99,77% | „ „ |
| 5 | 99,66% | „ „ |

Die vorher bereits häufig benutzte Tonzelle war vor diesen Versuchen 5 Stunden lang mit $H_2SO_4$ ausgekocht worden. Dauer jedes Versuches 60 Min. In der Zwischenzeit zwischen

zwei Versuchen trocknete die Zelle an der Luft — ein Auskochen, wie gewöhnlich, fand nicht statt. Die Stromstärke war 1 Ampere, die Fe-Menge 0,1394 g. Aus der Versuchsreihe ist ersichtlich, daß die $Fe^{\cdots}$-Menge im Anodenraum bei fortgesetzter Benutzung derselben Tonzelle regelmäßig abnimmt und schließlich mit Rhodan nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Nach diesen mit besonderer Sorgfalt angestellten Versuchen wurde die Zelle dreimal mit konz. HCl gedämpft und darauf 3 Stunden mit verd. HCl gekocht: sie enthielt nur 0,20 mg auswaschbares Eisen, d. h. nicht mehr wie gewöhnlich. Nach dem Auskochen verhielt sich die Zelle in bezug auf Durchlässigkeit wieder normal. Eine Vergrößerung des elektrischen Widerstandes der Zelle wurde nicht beobachtet. Auf diese Versuchsreihe soll in Abschn. IV, 2 näher eingegangen werden.

## 2. Adsorption durch die Zellwand

### a) Tonzellen

Die anfänglich angestellten Versuche, das adsorbierte Fe durch Auslaugen mit verdünnter $H_2SO_4$ zu bestimmen, erwiesen sich als fast völlig wirkungslos. Günstigere Resultate ergab wiederholtes Kochen mit verdünnter $H_2SO_4$ oder besser mit verdünnter HCl. Eine 5mal benutzte, sorgfältig gespülte Tonzelle wurde

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 mal je | 2 | Std. | in | jedesm. | frischer | verd. $H_2SO_4$ | gekocht | 0,075 | mg | Fe |
| weitere | 6 | „ | „ | „ | „ | „ | „ | 0,030 | „ | „ |
| „ | 6 | „ | „ | „ | „ | HCl | „ | 0,130 | „ | „ |
| „ | 6 | „ | „ | „ | „ | „ | „ | 0,004 | „ | „ |
| es wurden in der Zellwand gefunden im ganzen: | | | | | | | | 0,239 | mg | Fe |

Die nach diesem Verfahren ermittelte Fe-Menge schwankte zwischen 0,118 mg und 0,280 mg. Ziemlich wirkungslos war das Extrahieren mit konz. HCl im Vakuum. Am energischsten wirkte 15 Min. langes Dämpfen mit konz. HCl; eine häufig benutzte Zelle wurde

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 mal | mit | HCl | gedämpft | und | extrahiert | | 0,240 | mg | Fe |
| 1 „ | „ | „ | „ | „ | „ | „ | 0,100 | „ | „ |
| 1h | „ | verd. | HCl | gekocht | | | 0,005 | „ | „ |
| 2 mal | „ | HCl | gedämpft | und | extrahiert | | 0,100 | „ | „ |
| | | | | | | im ganzen | 0,445 | mg | Fe |

Es zeigte sich jedoch, daß die auf diesem Wege ermittelten Werte unsicher waren, weil das Zelllmaterial Fe-haltig war und auch bei nicht benutzten Zellen beim Dämpfen etwas Fe in Lösung ging. Eine direkte Bestimmung der adsorbierten Fe-Menge war daher bei Tonzellen nicht möglich. Aus der Tabelle S. 10 geht hervor, daß die während der 5 Reduktionen adsorbierte Fe-Menge etwa 1,8 mg betragen mußte, denn die nicht reduzierte Fe-Menge im Kathodenraum, die bei diesen Versuchen nicht bestimmt wurde, konnte, wie aus einer großen Zahl anderer Versuche hervorging, (siehe z. B. III, 4) vernachlässigt werden. Da nach Beendigung der Versuchsreihe durch Dämpfen und wiederholtes Auskochen nur 0,20 mg Fe gelöst wurde, ist die Vermutung naheliegend, daß eine Art Austauschadsorption nach Analogie der Permutite vorliegt, bei der das bewegliche Kation des Adsorbens (Al, Ca) in Lösung geht und durch das Fe ersetzt wird.[1]) Die Adsorption wäre danach nur der die eigentliche Reaktion — Eindringen der $Fe^{\cdots}$ in das Krystallgitter der Tonsubstanz — einleitende Vorgang. Das adsorbierte Eisen bestand in der Regel zum kleineren Teil aus $Fe^{\cdot\cdot}$, zum größeren aus $Fe^{\cdots}$.

### b) Kollodiumzellen

Wie schon hervorgehoben, bestand der Vorzug der Kollodiumzellen darin, daß das adsorbierte Fe direkt bestimmt werden konnte.

Die mit Kollodiumzellen angestellten zahlreichen Versuche zeigten, daß, wenn auch keine strenge Proportionalität, so doch deutliche Symbasie zwischen adsorbierter Fe-Menge und Elektrolysendauer bzw. Fe-Konzentration besteht. Auch diese Beziehungen weisen auf das Vorliegen von Austauschadsorption hin.

Von einiger Wichtigkeit für die Analyse ist die Frage, wann das Maximum der adsorbierten Fe-Menge erreicht wird. Bei einer Sättigung der Zelle mit Eisen müßte der Reduktionsversuch mindestens theoretische Werte ergeben, denn die übrigen Fehler sind relativ gering. Ein derartiges Maximum wurde jedoch auch nach einer sehr großen Zahl von Versuchen mit

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie S. 289 (1920).

ein und derselben Tonzelle nicht beobachtet. Allerdings wurde die Zelle in der Zeit zwischen zwei Versuchen jedesmal etwa $^1/_4$ Stunde in verd. $H_2SO_4$ gekocht und über Nacht in verd. $H_2SO_4$ stehen gelassen. Die bei dieser Behandlungsweise in Lösung gehende Fe-Menge ist aber nach dem Mitgeteilten nicht erheblich. Mit Kollodiumzellen wurden entsprechende Versuche mit ein und derselben Zelle nicht durchgeführt.

### 3. Unvollständigkeit der Reduktion

Obgleich das Normalpotential einer Ferri-Ferro-Elektrode etwa bei + 0,75 Volt liegt, war eine vollständige Reduktion (Verschwinden der Rhodanreaktion) bei der benutzten Versuchsanordnung nicht zu erzielen. In den quantitativ untersuchten Fällen betrug die nicht reduzierte $Fe'''$-Menge im Kathodenraum 0,01—0,05 mg, sie hatte daher auf das Analysenresultat einen geringen Einfluß.

Es wurde zunächst die Wirkung der in Betracht kommenden Oxydationsmittel auf eine mittels der weiter unten beschriebenen „Heberzelle" praktisch vollständig reduzierte schwefelsaure $Fe''$-Lösung untersucht. Diese Lösung enthielt keine langsam wirkenden Oxydationsmittel ($S_2O_8''$).

Es bewirkte

a) Verdünnung mit dem 3fachen Volum $H_2O$ keine Rhodan-R.
b) Einleiten von Luft, 10 Min., eine Zunahme von $Fe'''$ 0,01 mg/30 ccm
c) Stehen an der Luft 1h „ „ „ „ 0,01 „ „
d) „ „ „ „ 5h „ „ „ „ 0,09 „ „
e) Erhitzen zum Sieden „ „ „ „ 0,02 „ „
f) Nach Zugabe von sehr wenig verdünnter $(NH_4)_2S_2O_8$-Lösung läßt sich das $Fe(CNS)_3$ mit Äther nicht sofort ausschütteln; die mit Rhodan versetzte Lösung dunkelt immer wieder nach. Ähnlich reagiert $H_2SO_5$.[1])
g) Die Reaktion zwischen $Fe''$ und $H_2O_2$ verläuft dagegen bedeutend schneller, das $Fe(CNS)_3$ läßt sich sofort mit Äther ausschütteln.

Aus diesen Versuchen ist zu ersehen, daß die Oxydation durch den Luftsauerstoff als Ursache der Unvollständigkeit der Reduktion kaum in Betracht kommt. Nach Allan wird die Oxydation des reduzierten Eisens bei rotierender Kathode durch kathodisch entstehendes $H_2O_2$ und anodisch gebildetes Persulfat bedingt.

[1]) M. Le Blanc u. M. Eckardt, Z. f. Elektrochem 5, 355—357 (1899).

Durch folgenden Versuch kann gezeigt werden, daß bei feststehender Kathode die beobachtete Oxydation lediglich auf Persulfat zurückgeführt werden kann. Die Elektrolyse wurde mittels einer „Heberzelle“ durchgeführt, eines U-förmig gebogenen Glasrohres (Durchmesser 1,4 cm), dessen freie Enden durch Filtrierpapier-Kollodiummembranen verschlossen waren, während das Einfüllen des Elektrolyten durch ein Ansatzrohr am Scheitelpunkt der Heberzelle erfolgte. Je ein Ende der Zelle tauchte in die Kathodenflüssigkeit, die sich in einem kleinen Becherglas befand, und in die Anodenflüssigkeit, die ein zweites nach oben gebogenes U-Rohr von etwas größerem Durchmesser füllte, das auf das Ende der Heberzelle wasserdicht aufgesetzt war. Der Anodenraum mußte, um die Entstehung von Gasblasen an der Kollodiummembran zu verhindern, gekühlt werden. Die Stromstärke betrug aus demselben Grunde nur 0,5 Amp. Eine vollständige Reduktion konnte nur erzielt werden, wenn als Zellenflüssigkeit $Na_2SO_4$, als Anodenflüssigkeit NaOH verwandt wurden[1]), d. h. wenn die Elektrolyse unter Bedingungen durchgeführt wurde, unter denen keine Persulfatbildung erfolgt. Eine so hergestellte Lösung zeigte keine Rhodanreaktion, auch nicht nach dem Erwärmen und längerem Stehen. Erwähnenswert ist, daß, wenn Zellflüssigkeit und Anodenflüssigkeit aus $H_2SO_4$ bestanden, eine vollständige Reduktion sich auch bei Verwendung löslicher Anoden (Al-, Zn-, Cu-Draht) nicht erzielen ließ: Kühlung, erhebliche Stromdichte und während der Elektrolyse steigende Konzentration der $SO_4''$ im Anodenraum begünstigten die Bildung der $S_2O_8''$, die durch Diffusion gegen die Richtung des Stromes (IV, 1) in den Kathodenraum gelangten. Kühlte man Anodenraum und Kathodenraum, so war die Menge des im Kathodenraum nachweisbaren Persulfats eine recht erhebliche, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß unter diesen Umständen die in den Kathodenraum gelangte Perschwefelsäure weniger rasch der Zersetzung anheimfällt.

### V. Der Reduktionsverlauf

Es wurde der Einfluß einer Reihe von Umständen auf die Reduktionsdauer untersucht: der gegebenen Fe-Menge, der

[1]) F. Foerster, a. a. O. S. 836 ff.

Acidität der Lösung, der Temperatur, der Intensität der Durchmischung und der Stromstärke. Daran schloß sich der Versuch, diese Beziehungen, die qualitativ allgemein bekannt sind, quantitativ zu erfassen und von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus mathematisch zu formulieren. Hier sei nur das hervorgehoben, was in analytischer Hinsicht von Interesse ist.

Die Abhängigkeit der Reduktionsdauer von der gegebenen Fe-Menge ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

| Nr. | Gegebene Fe-Menge | Dauer der Elektrolyse in Minuten | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 80 | 100 |
| | | % | % | % | % | % | % | % | % |
| 1 | 0,2788 | — | — | — | — | — | 99,36 | 99,60 | 99,75 |
| 2 | 0,1394 | 89,32 | 99,36 | 99,58 | 99,74 | 99,80 | 99,75 | 99,50 | — |
| 3 | 0,0697 | 92,53 | 99,16 | 99,72 | 99,91 | 99,75 | — | — | — |
| 4 | 0,0348 | 96,65 | 99,98 | 100,13 | — | — | — | — | — |

Die Konzentration der $H_2SO_4$ betrug 5%, die Stromstärke 1 Amp. Keine Erwärmung, keine Durchmischung.

Durch Extrapolation findet man für Fe-Mengen, die zwischen 0,1 g und 0,3 g liegen, Reduktionszeiten zwischen 35 Min. bis 40 Min. und 80 bis 90 Min. Da es nicht angeht, sich vom Fortschreiten der Reduktion durch Probeentnahme zu überzeugen, ohne die Genauigkeit der Analyse herabzusetzen, empfiehlt es sich, die Elektrolyse etwa 10 Min. über die Minimalzeit fortzusetzen. Daß dieses zulässig ist, ist aus der Tabelle ersichtlich. Denn, wenn auch aus diesen Daten die Existenz einer optimalen Reduktionsdauer hervorzugehen scheint, so liegt die eventuelle Abnahme der reduzierten Menge in 10 Minuten jedenfalls im Bereich des zufälligen Fehlers. Nach dem Vorhergehenden kann das Maximum der Reduktionskurve auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: 1. auf Ansteigen der adsorbierten Fe-Menge durch das Diaphragma mit der Zeit und 2. auf vermehrte Persulfatbildung infolge steigender $SO_4''$-Konzentration im Anodenraum. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die zweite Ursache gegen die erste stark zurücktritt.

Der Einfluß der Acidität der Lösung war wenig scharf ausgeprägt, ein flaches Optimum schien bei 5%—10% freier $H_2SO_4$ zu liegen.

Durch Erhitzen der Lösung auf 96° und ebenso durch Verwendung einer rotierenden Tonzelle als Anode konnte die Dauer der Elektrolyse bei 2 Amp. und 0,1394 g Fe bis auf 10 Min. herabgesetzt werden. Weder der Gesamtfehler noch die einzelnen Teilfehler änderten sich dabei wesentlich.

Es erwies sich als zweckmäßig, um Verspritzen zu ver-vermeiden, nicht über 1 Amp. hinauszugehen. In diesem Falle konnte die Reduktion — ohne äußere Erhitzung und mechanische Durchmischung — in 60 Min. mit Sicherheit als beendet betrachtet werden.

## VI. Ausführungsweise und Prüfung verschiedener Verfahren

### 1. Versuche mit Diaphragmen ohne mechanische Rührung

#### a) Abhängigkeit des Fehlers von der Fe-Konzentration

| Nr. | Art der Zelle | Gegebene Fe-Menge in g | Gefund. Fe-Menge in g | Fehler in % |
|---|---|---|---|---|
| 1. | Tonzelle | 0,2788 | 0,2780 | − 2,9 |
| 2. | | 0,1394 | 0,1389 | − 3,6 |
| 3. | | 0,0698 | 0,0697 | − 1,5 |
| 4. | | 0,0349 | 0,0349 | − 0,0 |
| 5. | Tonzelle | 0,2009 | 0,2004 | − 2,5 |
| 6. | | 0,1394 | 0,1391 | − 2,3 |
| 7. | | 0,0691 | 0,0692 | + 1,5 |
| 8. | | 0,0393 | 0,0395 | + 5,0 |
| 9. | Koll.-Zelle | 0,1394 | 0,1391 | − 2,3 |
| 10. | | 0,0977 | 0,0972 | − 5,0 |
| 11. | | 0,0763 | 0,0764 | + 1,5 |
| 12. | | 0,0559 | 0,0562 | + 5,4 |

Die Konzentration der $H_2SO_4$ war 5%, Stromstärke 1 Amp. Wie die Versuche zeigen, werden die Bestimmungen unterhalb 0,1 g unsicher, und zwar zeigt der im Konzentrationsbereich 0,1 — 0,3 g Fe recht konstante negative Fehler die Tendenz, in einen positiven überzugehen. Am schärfsten trat dieses Verhalten in nicht wiedergegebenen Versuchsreihen mit Kollodiumzellen hervor. Es ist wahrscheinlich, daß als Ursache Titrationsfehler in Betracht kommen und vielleicht auch die

Entstehung reduzierender Stoffe aus dem Material der Kollodiumzellen. Eine Elektroreduktion der Schwefelsäure, in einer Menge, die den Fehler beeinflussen könnte, kommt nach den angestellten Versuchen bei Konzentrationen bis zu 25% und 2 Amp. an Pt-Kathoden nicht in Frage (vgl. VI, 4a). Ebenso unwahrscheinlich ist das Bestehen von freiem $H_2O_2$ neben viel Fe-(2)-Salz.

Die für Bestimmungen günstigste Fe-Menge ist 0,1—0,3 g.

b) Reproduzierbarkeit

| Reihe A. | | | Reihe B. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Gefundene Menge | Fehler ‰ | Korr. F. ‰ | Gefundene Menge | Fehler ‰ | Korr. F. ‰ |
| 0,13912 | − 2,1 | − 0,7 | 0,13901 | − 2,8 | 0,0 |
| 0,13889 | − 3,7 | − 0,9 | 0,13883 | − 4,1 | − 1,3 |
| 0,13907 | − 2,4 | + 0,4 | 0,13909 | − 2,2 | + 0,6 |
| 0,11895 | − 3,2 | − 0,4 | 0,13898 | − 3,4 | − 0,6 |

| Reihe C. | | |
|---|---|---|
| Gefundene Menge | Fehler ‰ | Korr. F. ‰ |
| 0,13915 | − 1,8 | + 1,0 |
| 0,13909 | − 2,2 | + 0,6 |
| 0,13895 | − 3,2 | − 0,4 |
| 0,13908 | − 2,3 | + 0,5 |

Die Stromstärke war 1 Amp.; 5% $H_2SO_4$; Dauer 60 Min. 0,1394 g Fe; Tonzelle.

Der mittlere Fehler beträgt danach − 0,28%. Nach der Korrektur schwankt der zufällige Fehler zwischen − 1,3 und + 1,10‰. Bei Reihe A wurde die Zelle nach jedem Versuch sehr gründlich durch Kochen mit verd. HCl gereinigt. In Reihe B wurde die Zelle nach jedem Versuch ½ Stunde mit verd. $H_2SO_4$ gekocht, in Reihe C wurde die Zelle jedesmal ½ Stunde an der Luft stehen gelassen. Wie man sieht, ist die Behandlungsweise der Zelle auf das Analysenresultat von geringem Einfluß. Um das Entstehen „toter Räume“ zu verhindern, wurde die Flüssigkeit während der Elektrolyse einige Male mit der Zelle durchgerührt.

## 2. Kontrollversuche nach Hostetter[1])

Die Reduktion wird mittels Tondiaphragmen ausgeführt. Durch starke Bewegung des Elektrolyten und Erwärmung wird die Elektrolysendauer auf ein Minimum herabgesetzt. Die Konzentration des zu reduzierenden Fe-(3)-Salzes ist möglichst niedrig. Dadurch wird erreicht, daß die durch die Zelle adsorbierte Fe-Menge minimal ist. Als Elektrolysiergefäß diente ein 500 ccm fassendes, offenes Becherglas. Anode und Diaphragma wie bei den vorhergehenden Versuchen. Die rotierende Kathode hatte die Form einer Perkinelektrode (Durchm. 20 mm, H·14 mm), und bestand aus Kupfer. Temperatur 90°, Stromstärke 1,6 Amp., Eisenmenge 0,1394 g. Die Menge der Flüssigkeit betrug 175 ccm, die Acidität 3% $H_2SO_4$, die Dauer zehn Minuten.

Die zusammengesetzte Wirkung des Kathodenmateriales (VI, 5), der Temperaturerhöhung und der energischen Durchmischung war so erheblich, daß die Reduktion schon in etwa 5 Min. nahezu quantitativ war. Die reduzierte Lösung mußte filtriert werden wegen des Kupferpulvers, das in der Regel bei der Elektrolyse an Cu-Kathoden entsteht. Durch einen Versuch wurde festgestellt, daß eine Oxydation während des Filtrierens in kaum merkbarem Betrage stattfindet und daß die durch ein kleines Filter (5 cm) zurückgehaltene Fe-Menge 0,025 mg ebenfalls zu vernachlässigen war. Nach dem Vorhergehenden konnte vorausgesagt werden, daß infolge der relativ starken Verdünnung der Lösung und der verkürzten Reduktionsdauer die durch die Zellwand adsorbierte Fe-Menge ebenfalls kleiner sein würde, als bei den Versuchen mit ruhender Kathode. Es zeigte sich denn auch, daß bei Verwendung von Kollodiumzellen nahezu theoretische Werte erhalten werden konnten, während die Resultate mit Tonzellen niedriger ausfielen (s. die Tabelle). Ein Hineinpipettieren der Anodenflüssigkeit in den Kathodenraum und weitere 10 Min. fortgesetztes Elektrolysieren, wie es Hostetter vorschreibt, war bei der angewandten Fe-Menge nicht erforderlich.

[1]) Hostetter, a. a. O.

| | Fe im Kathodenraum g | Fe im Anodenraum mg | Fe im Diaphragma mg | Summe g | Art der Zelle |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,13933 | 0,020 | 0,045 | 0,13940 | Koll.-Zelle |
| 2 | 0,13940 | 0,020 | 0,030 | 0,13945 | |
| 3 | 0,13912 | 0,010 | — | — | Tonzelle, rot. Cu-Kath. |
| 4 | 0,13900 | 0,010 | — | — | |
| 5 | 0,13890 | 0,010 | — | — | Tonzelle, feststeh. Pt-Kath. |

### 3. Kontrollversuche nach Allan

#### Reduktionen mit löslichen Anoden

Durch Verwendung löslicher Anoden läßt sich die Entstehung gasförmigen Sauerstoffs bei der Elektrolyse von Sauerstoffsäuren häufig vermindern und unter bestimmten Bedingungen — Stromdichte, Anodenmaterial — ganz unterdrücken. Die Verhältnisse sind analog denen bei der kathodischen Wasserstoffentwicklung: als anodischer Depolarisator tritt der Stoff auf, aus dem die Anode besteht. Analytisch ist dieser Umstand zuerst, soweit bekannt, durch Diethelm[1]) verwertet worden, von dem eine elektrolytische Titanbestimmungsmethode herrührt. Des weiteren hat Allan[2]), wie schon erwähnt, mehrere Eisenreduktionsverfahren angegeben, die auf diesem Prinzip beruhen.

Im folgenden sind die Resultate der Nachprüfung der von Allan erzielten Ergebnisse wiedergegeben, die sich auf einige wichtigere Punkte beschränkte, da eine teilweise Analyse der Fehlerquellen in der Arbeit von Allan bereits vorlag.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei dem Verfahren von Hostetter (VI, 2). Als Kathode diente dieselbe Cu-Elektrode oder eine verkupferte Pt-Elektrode von ähnlicher Form, während die Anode aus einem amalgamierten Zn- Stab bestand, dessen unteres Ende am Rande des Elektrolysiergefäßes in den Elektrolyten tauchte. Ein Deckglas wurde nicht angewandt. Bei einer sehr zweckmäßigen Modifikation dieses Verfahrens wird die Reduktion durch eine aus rotierender Cu-Kathode und amalgamierter Zn-Anode bestehende sogen. „kurz-

[1]) Diethelm, Diss. Zürich 1928.
[2]) H. C. Allan, a. a. O.

geschlossene" Zelle bewirkt.[1]) Anschließend wurde auch das dritte von Allan untersuchte Verfahren — mittels kurzer Pt-Anoden — nachgeprüft.

a) Vollständigkeit der Reduktion

1. Zn-Anode, rot. Pt-Kathode, 1,6 Amp. 90°, 2% $H_2SO_4$, Volum 175 ccm, 4—5 T/sec., 0,1394 g Fe. Nach 30 Minuten wurde 0,06 mg Fe im Kathodenraum gefunden. An der Anode schwache $O_2$-Entwicklung. Ein Teil des gelösten Zn wurde an der Pt-Kathode abgeschieden. Aus diesem Grunde wurde im folgenden von der Verwendung von Pt-Kathoden abgesehen.

2. Amalgamierte Zn-Anode, Cu-Kathode, 1,6 Amp., 20°, 2% $H_2SO_4$, 175 ccm, 4—5 T/sec., 0,1304 g Fe. Nach 60 Minuten war die Menge des $Fe'''$ im Kathodenraum 0,15 mg. Nach Allan wird die Unvollständigkeit der Reduktion zum Teil auf $H_2O_2$-Bildung an der Kathode zurückgeführt: der durch die Wirbelbewegung in die Flüssigkeit gelangende Luftsauerstoff wird kathodisch zu $H_2O_2$ reduziert. Die reduzierte Lösung enthielt jedoch auch $S_2O_8''$. Die Abscheidung von Zn konnte auch durch Erhöhung der Acidität (10%) nicht vermieden werden. Ebenso wurde bei Verwendung von Cu-Kathoden auch bei stark sauren Lösungen (über 10% $H_2SO_4$) regelmäßig Cu- bzw. Zn-Schlamm im Elektrolyten beobachtet, die Lösung mußte daher filtriert werden. Bei blank verkupferten Pt-Kathoden trat während der Dauer eines Versuches weder Schwärzung der Kathode noch Schlammbildung auf.

3. Amalgamierte Zn-Anode, Cu-Kathode, 1 Amp., 90°, 5% $H_2SO_4$, 175 ccm, 2—3 T/sec., 0,1394 g Fe. Die Reduktion war nach 20 Minuten praktisch vollständig — schwache Rhodanreaktion. Bei der Rotation der Kathode wurde darauf geachtet, daß keine Wirbelbildung erfolgte.

b) Reduktionen mittels „kurzgeschlossener" Zelle

1. Amalg. Zn-Anode, Cu-Kathode, 20°, 2% $H_2SO_4$, 175 ccm, 3 T/sec., 0,1394 g Fe.

Die Stromstärke war anfangs 0,65—0,75 Amp. und sank während der Elektrolyse auf 0,10—0,15 Amp. Trotz der relativ

[1]) W. Loeb, Ber. 29, 1390 (1896).

hohen Stromstärke am Anfang der Elektrolyse war die $H_2$-Entwicklung auffallend gering. Es muß als wahrscheinlich bezeichnet werden, daß eine spezifische Wirkung des Kathodenmaterials vorliegt. Der Depolarisationsvorgang könnte vielleicht durch folgende Reaktionen ausgedrückt werden:

$$Cu + Fe''' \longrightarrow Cu' + Fe''$$
$$Cu' + \ominus \longrightarrow Cu.$$

Die Lösung zeigte nach 30 Minuten eine mäßige Rhodanreaktion.

2. Versuchsbedingungen wie bei a); Temperatur 90°. Nach 10—20 Minuten schwache Rhodanreaktion. Nach 30 Minuten etwa 0,06 mg $Fe'''$ im Kathodenraum.

3. Nicht bewegte amalg. Zn-Anode, nicht bewegte große Cu-Drahtnetz-Kathode (Durchm. 35 mm, H·45mm), 20°, 5% $H_2SO_4$, 50 ccm. Elektrolysiergefäß wie bei den Eisenreduktionen. Die Stromstärke fiel von 0,5—0,1 Amp. Nach 80 bis 90 Minuten war die Reduktion praktisch vollständig. Sehr geringe $H_2$-Entwicklung. Die Bewegung der Kathode ist also für das Verfahren nicht wesentlich.

c) Rotierende Cu-Kathode, kurzer Pt-Draht als Anode

Durch Verkleinern der Anodenoberfläche ist es möglich (Abschnitt II) das Verhältnis $\frac{Fe'''}{Fe''}$ stark nach der Seite der Fe-(2)-Ionen zu verschieben. Außer diesem Umstande kommt dabei wohl auch noch die Verkleinerung des Reaktionsraumes zur Geltung. Infolge der erhöhten anodischen Stromdichte tritt jedoch eine vermehrte $S_2O_8''$-Bildung auf, die den Erfolg der ersten Maßnahme begrenzt. Nach Allan wird daher die Lösung von vornherein auf 90° erwärmt, weil erfahrungsgemäß bei hoher Temperatur keine nennenswerte Persulfatbildung erfolgt. Einige nach diesem Verfahren angestellte Versuche zeigten, daß sich in der Tat eine recht weitgehende Reduktion erzielen läßt, die reduzierte Lösung enthielt aber im günstigsten Fall doch noch 0,6 mg $Fe'''$ (0,4‰).

## 4. Fehlerquellen bei Reduktionen mit löslichen Anoden

### a) Elektrolytische Reduktion der $H_2SO_4$

Da bei Reduktionen mit löslichen Anoden die Verwendung von Kathoden aus Metallen, die eine beträchtliche Wasserstoff-Überspannung zeigen, sich nicht umgehen läßt, so mußte die Frage nach der Elektroreduktion der $H_2SO_4$ unter diesen Bedingungen untersucht werden. Genaue Angaben über die Elektroreduktion der $H_2SO_4$ liegen nicht vor. Bekannt ist nur, daß konz. $H_2SO_4$ leicht der Reduktion unterliegt: die Lösung trübt sich unter Schwefelabscheidung und entfärbt Permanganat und Jodlösung. Es fragte sich nun 1., ob auch verd. $H_2SO_4$, wenn auch in geringem Maße, elektrolytisch reduziert werden kann und 2., ob das hauptsächlich in Betracht kommende Reduktionsprodukt — $SO_3''$ — in einer Lösung dauernd existenzfähig ist, die gleichzeitig $Fe'''$ bzw. $H_2O_2$ enthält.

1. Die mit blanken Pt-, Cu- und Pb-Kathoden ausgeführten Reduktionsversuche ergaben, daß verdünnte $H_2SO_4$ (bis 25 %) in der Tat äußerst widerstandsfähig gegen Elektroreduktion ist. Die reduzierte Flüssigkeit verbrauchte im ungünstigsten Falle

bei Pt-Elektroden $1\,^1/_2$—2 Tropfen einer 1/50 n Jodlösung
„ Cu- „ 3—6 „ „ „ „ „
„ Pb- „ 1—2 „ „ „ „ „

Die Kathodengase reduzierten dagegen bei Cu-Kathoden merkliche Mengen Jodlösung. Die Reduktion der $H_2SO_4$ kommt nach diesen Versuchen als merkbare Fehlerquelle kaum in Frage. Bei der Reduktion an Cu-Kathoden ist an die Entstehung von $Cu^{\cdot}$ zu denken.

2. Daß $Fe'''$ neben $SO_3''$ lange bestehen kann, folgt aus der Unvollständigkeit der Reaktion

$$2\,Fe''' + SO_3'' + H_2O = 2\,Fe'' + SO_4'' + 2\,H^{\cdot}.$$

Die Lösung gibt, wenn nicht ein sehr großer Überschuß von $SO_3''$ angewandt wird, eine deutliche Rhodanreaktion.

Bemerkenswert ist das Verhalten der beiden Reduktionsmittel Ferrosalz + etwas schweflige Säure in saurer Lösung gegen Oxydationsmittel. Fügt man als Indikator etwas Rhodanlösung hinzu, so findet man folgendes: die kleinsten Spuren

$H_2O_2$ geben eine sofortige Rotfärbung; obgleich $SO_3''$ sich gegen $Fe'''$ als Reduktionsmittel betätigt, das Normalpotential $SO_4''/SO_3''$ daher unedler sein muß als das Normalpotential $Fe'''/Fe''$, so findet die offenbar schneller verlaufende Reaktion $H_2O_2 + 2\,Fe'' \rightarrow 2\,OH' + 2\,Fe'''$ statt. Jodlösung oxydiert dagegen zuerst annähernd quantitativ die $SO_3''$: die Lösung bleibt farblos, bis die $SO_3''$ verbraucht ist. Bei Zusatz von etwas Permanganat erfolgt eine ganz allmähliche Vertiefung der Rötung. Man wird somit annehmen können, daß $SO_3''$ neben $Fe'''$, bzw. neben $Fe'' + H_2O_2$ in der Lösung sehr wohl bestehen kann. Der Nachweis von wenig $SO_3''$ mittels Jodlösung neben viel $Fe''$ stellte sich als unsicher heraus, so daß die Frage, ob $SO_3''$ neben wenig $Fe'''$ tatsächlich entsteht, nicht entschieden werden konnte.

b) Bildung von Metallschlamm

Diese unter Umständen sehr erhebliche Fehlerquelle ist von Allan untersucht worden. Man kann sie ausschalten, indem man 1. die reduzierte Lösung filtriert, was ohne wesentliche Verluste geschehen kann (VI, 2) und 2., indem man eine stark saure Lösung verwendet. Wie erwähnt, scheint letztere Maßnahme nur bei amalgamierten Zn-Anoden und elektrolytisch blank verkupferten Pt-Kathoden zuverlässig wirksam zu sein.

c) Eisengehalt des Anodenmateriales

Das käufliche Zn in Stäben ist (im Gegensatz zu den Zn-Schnitzeln) sehr wenig eisenhaltig. Es enthielten 0,12 g Zn 0,01 mg Fe. Nimmt man an, daß der gesamte Strom zur Auflösung von Zn verbraucht wird, so kann bei 20 Minuten Reduktionsdauer und etwa 1 Amp. die gelöste Zn-Menge etwa 0,4 g betragen. Dieser Zn-Menge würden 0,03 mg Fe entsprechen. Bei kurzgeschlossenen Zellen ist die von dem Zn herrührende Fe-Menge ganz minimal.

d) Kathodische Auscheidung von Fe-Zn-Gemischen[1])

Da das Normalpotential für den Vorgang $Fe'' + 2\ominus \rightarrow Fe$ (— 0,43 Volt) edler ist als das für den Vorgang $Zn'' + 2\ominus \rightarrow Zn$ (— 0,76), so könnte man erwarten, daß metallisches Fe sich

[1]) F. Foerster, Z. f. Elektrochem. 17, 882 (1911); A. F. Walter v. Escher, Diss. Dresden 1912.

leichter abscheidet als metallisches Zn. Tatsächlich findet jedoch in stark saurer Lösung unter den gegebenen Versuchsbedingungen, wie erwähnt, eine beträchtliche Abscheidung von Zn statt, die nur sehr wenig Fe enthält: nach den angestellten Versuchen bei 5% $H_2SO_4$, 1—1,5 Amp. und 2,5 Volt 0,005 bis 0,03 mg Fe.

### 5. Einfluß des Kathodenmateriales

Temp. 85°, 1,6 Amp., 2% $H_2SO_4$, 175 ccm, Tonzelle, 0,1394 g Fe.

Die Ausbeute in Prozenten der reduzierten Fe-Menge betrug nach 5 Minuten bei

| | |
|---|---|
| schwammig verkupferter Pt-Kathode | 91,6% |
| blank „ „ „ | 63,0 „ |
| bei wiederholtem Versuch mit derselben Kathode | 66,3 „ |
| glatter Pt-Kathode | 62,8 „ |
| häufig gebrauchter oxydierter Cu-Kathode | 99,0 „ |

Die Dimensionen der Pt-Kathode waren ⌀ 21 mm, H. 12 mm
„ „ „ Cu „ „ ⌀ 20 mm, H. 14 mm.

Die Tourenzahl (4 T/sec) wurde nach Möglichkeit konstant gehalten. Über die Herstellung schwammig und blank verkupferter Kathoden vergleiche Teil II.

### 6. Vergleichende Versuche nach verschiedenen Verfahren

Um einen Überblick über die Brauchbarkeit der verschiedenen untersuchten Reduktionsmethoden zu gewinnen, wurden folgende vergleichende Versuche angestellt.

| Reduktionsmethode | Verbrauchte $KMnO_4$-Lösung in g | | | | Fehler bezogen auf |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | Mittel | Cd-Red. |
| Cd-Reduktor | 17,181 | 17,185 | 17,190 | 17,186 | — |
| Zn-Au. Cu-Kath. (Allan) | 17,181 | 17,176 | — | 17,179 | −0,4‰ |
| Kurzgesch. Zn–Cu-Zelle (Allan) | 17,184 | 17,177 | — | 17,181 | −0,2 |
| Tonzelle Pt-Kath. | 17,141 | 17,130 | — | 17,135 | −3,0 |
| Tonzelle rot. Cu-Kath. (Hostetter) | 17,151 | 17,141 | — | 17,146 | −2,5 |
| Kollod.-Z. rot. Cu-Kath. (korrigiert) | 17,188 | 17,194 | — | 17,191 | +0,3 |
| Kollod.-Z. rot. Cu-Kath. (nicht korrigiert) | 17,177 | 17,185 | — | 17,181 | −0,2 |

Die Versuche wurden mit verschiedenen Fe-Mengen angestellt (Wägebürette) und auf 25,03 ccm Eisenlösung umgerechnet. Die Fe-Mengen schwankten zwischen 0,1394 und 0,2200 g.

## VII. Verallgemeinerung der Ergebnisse der Fe-Reduktion

### 1. Verhalten der Diaphragmen

Bei Reduktionsversuchen mittels Tonzellen mit Ti-(4)-Salzen zeigte sich, daß im allgemeinen mit denselben Fehlerquellen gerechnet werden muß. Eine quantitative Übereinstimmung der Teilfehler war nicht zu erwarten. Es zeigte sich denn auch, daß die in den Anodenraum gelangende Ti-Menge größer war (0,1 mg) als bei der Eisenreduktion und mit fortschreitender Benutzung nicht so regelmäßig abnahm. Die adsorbierte Ti-Menge dagegen war von derselben Größenordnung wie beim Eisen. Aus den ausgeführten Versuchen konnte auch geschlossen werden, daß beim Titan eine ähnliche Austauschadsorption stattfand. Bei der Reduktion von Anionen verbietet sich wegen des zu erwartenden Verlustes durch Überführung in den Anodenraum die Anwendung von Diaphragmen.

### 2. Verlauf der Reduktion

Der Einfluß der untersuchten Faktoren dürfte ganz allgemein in derselben Richtung liegen wie bei der Eisenreduktion. Es treten jedoch beträchtliche, durch die Lage der Normalpotentiale, die kritische Stromdichte usw. bedingte individuelle Verschiedenheiten auf. So ist z. B. die Reduktion der Ti-(4)-Salze an rauhen Pt-Kathoden nicht quantitativ wegen der Lage des Normalpotentials $Ti^{''''}/Ti^{'''}$. Die kritische Stromdichte bei der Nitratreduktion (vgl. die folgende Arbeit über Elektroreduktion der Salpetersäure) ist so hoch, daß die Reduktion fast ohne $H_2$-Entwicklung durchgeführt werden kann; Erwärmung und Durchmischung sind unter diesen Umständen von keinem erheblichen Einfluß.

## Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Am Beispiel des Eisens wurden zunächst die Vorgänge an Diaphragmen (Tonzellen und Kollodiumzellen) während der Elektrolyse untersucht. Es stellte sich heraus, daß

a) eine geringe Eisenmenge entgegen der Richtung des Stromes in den Anodenraum diffundiert,

b) eine der Elektrolysendauer und der Anfangskonzentration des Eisens annähernd proportionale Eisenmenge infolge von Austauschadsorption durch die Zellwand zurückgehalten wird und

c) die Reduktion nicht vollständig ist, weil anodisch entstehende Oxydationsmittel (Persulfat) durch das Diaphragma in den Kathodenraum diffundieren.

2. Es wurde der Einfluß einer Reihe von Faktoren auf den Reduktionsverlauf untersucht.

3. Die Ergebnisse dieser Versuche wurden bei der Prüfung folgender quantitativer Eisenreduktionsverfahren verwertet:

a) Verfahren mittels Diaphragmen und nicht bewegten Pt-Elektroden.

b) Verfahren nach Hostetter mittels Diaphragmen und rotierender Kathode,

c) einiger von Allan angegebener Verfahren.

Vergleichende Versuche erwiesen die Überlegenheit eines der von Allan angegebenen Verfahren mittels „kurzgeschlossener" Zelle bei Anwendung einer löslichen (Zn)-Anode und rotierender Cu-Kathode.

Mitteilung aus der chemischen Abteilung des Physikalisch-Chem. Instituts der Universität Leipzig

# Quantitative elektrolytische Reduktionen

II. Teil

## Reduktion der Salpetersäure

Von **Edgar Nietz**

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 23. November 1928)

**Inhalt:** I. Allgemeines über die elektrolytische Nitratreduktion. — II. Experimentelles. 1. Darstellung und Untersuchung des Salpeters. 2. Einstellung der Titrierlösungen. 3. Qualitative Bestimmung der Reduktionsprodukte. 4. Nachprüfung älterer Ergebnisse. 5. Modifizierte Versuchsanordnung. 6. Qualitativer Verlauf der Reduktion. 7. Elektrolyse von Hydroxylaminsulfat. — III. Über die Fehlerquellen. 1. Allgemeine Diskussion der Fehlerquellen, a) bei normalem Verlauf der Reduktion. b) Fehler bei nicht normalem Verlauf der Reduktion. 2. Versuche zur Verringerung des Gasfehlers. 3. Versuche zur Verringerung des Kupferfehlers. — IV. Einfluß verschiedener Faktoren auf den Reduktionsverlauf. 1. Stromdichte. 2. Rotationsgeschwindigkeit. 3. Acidität der Lösung. 4. Abhängigkeit des Fehlers von der Nitratmenge. 5. Wiederholte Verwendung derselben Kathode. 6. Beschaffenheit der Kathodenoberfläche. — V. Potentialmessungen. 1. Bildung von Hydroxylamin. 2. Rolle des Kupfers. 3. Wasserstoffpolarisation nach beendeter Nitratreduktion. — Zusammenfassung der Ergebnisse.

### I. Allgemeines über die elektrolytische Nitratreduktion

Die schon seit langem bekannte Reduzierbarkeit der Salpetersäure auf elektrolytischem Wege[1]) ist 1890 durch Vortmann zur Grundlage einer quantitativen Bestimmungsmethode des Nitrations gemacht worden. Diese Methode, die wesentlich darin besteht, daß die Reduktion an einer mit Cu-Schwamm

[1]) H. Schönbein, Pogg. Ann. [2] **47**, 563 (1839).

bedeckten Kathode erfolgt, ist dann von einer Reihe von Analytikern weiter entwickelt worden. Während Vortmann die wirksame Kathodenoberfläche gleichzeitig mit der Reduktion durch Zusatz von Kupfersulfat zum Elektrolyten oder Anwendung einer Cu-Anode entstehen ließ, benutzte Ulsch mit schwammigem Cu überzogene Pt-Kathoden oder „abgeschreckte" Cu-Spiralen. In einem eingehenden Referat hat W. Böttger 1910[1]) die Arbeiten einiger amerikanischer Forscher besprochen und die Resultate eigener Versuche mitgeteilt. Dabei wird der von Ulsch herrührenden Modifikation der Vorzug gegeben und es werden die Bedingungen untersucht, die eingehalten werden müssen, um auf der Pt-Kathode einen guthaftenden und wirksamen Überzug von schwammigem Cu zu erzielen. Das von W. Böttger ausgearbeitete Verfahren besteht in folgendem:

Die Verkupferung der Pt-Drahtnetzkathode wird in schwach schwefelsaurer Lösung ausgeführt, die etwa 1 g Kupfersulfat enthält. Die Stromstärke wird während der Verkupferung von 1 Amp. auf 2 Amp. gesteigert. Dauer der Verkupferung bei schwacher Bewegung des Elektrolyten etwa 15 Minuten. Die so hergestellte Elektrode ist gleichmäßig tiefrot und das Cu bildet eine festhaftende Schicht. Die Elektrode wird mit Wasser gespült und unter Wasser aufbewahrt. Sie kann zu mehreren Reduktionen dienen (siehe jedoch IV, 5).

Der Gesamtreduktionsvorgang kann schematisch durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$NO_3' + 8H \longrightarrow NH_3 + OH' + 2H_2O,$$
$$NH_3 + H^{\cdot} \longrightarrow NH_4^{\cdot},$$
$$OH' + H^{\cdot} \longrightarrow H_2O.$$

Es werden danach durch die Reduktion eines Äquivalentes $KNO_3$ 2 Äquivalente der vorgelegten $H_2SO_4$ neutralisiert. Löst man daher eine gewogene Menge $KNO_3$ in einer bestimmten Menge $H_2SO_4$ von genau bekanntem Titer und titriert man nach der Reduktion den Überschuß mit NaOH, so läßt sich aus der Differenz die neutralisierte Menge $H_2SO_4$ und daraus die gegebene Menge $KNO_3$ ermitteln. Als Anode kann eine mäßig

[1]) W. Böttger, Z. f. E. 16, 698 (1910). Angaben über die Literatur weiterer Arbeiten findet man auch bei F. Foerster, Elektrochem. wäßriger Lösungen, III. Aufl. 1922, S. 610ff.

schnell rotierende Pt-Drahtspirale benutzt werden. Als geeignet wird eine Stromstärke von 1—2 Amp. empfohlen bei einer Gesamtoberfläche der Kathode von 65 qcm.

Dieses Verfahren bildete die Grundlage der folgenden Untersuchungen.

## II. Experimentelles

### 1. Darstellung und Untersuchung des Salpeters

Als Ausgangsmaterial für die Analysen wurde käuflicher Salpeter gewählt, der durch dreimaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt wurde. Das feinkrystallinische Präparat wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 160° getrocknet und darauf auf $Cl'$ und $ClO_3'$ geprüft. Die Untersuchung auf Na· erfolgte nach Kolthoff.[1]) Das Präparat erwies sich als frei von den genannten Beimengungen.

Die quantitative Unersuchung bestand in einer Bestimmung des K-Gehaltes und des $NO_3$-Gehaltes.

a) Bestimmung des K-Gehaltes durch Abrauchen mit $H_2SO_4$ in einer Pt-Schale und nachfolgendes Glühen mit kleiner Gebläseflamme bis zur Gewichtskonstanz. 1 g $KNO_3$ enthält theoretisch 0,3867 g K. Es wurde gefunden:

1. 0,6049 g $KNO_3$ — 0,5211 g $K_2SO_4$, woraus 1 g $KNO_3$ — 0,3866 g K.
2. 0,7061 g $KNO_3$ — 0,6077 g $K_2SO_4$, woraus 1 g $KNO_3$ — 0,3863 g K.

b) Die Bestimmung des $NO_3'$Gehaltes wurde nach der Methode Pelouze-Fresenius[2]) ausgeführt. Es gelang nicht, genügend genau übereinstimmende Werte für den $NO_3'$Gehalt zu erhalten; die Abweichungen betrugen bei der letzten Versuchsreihe $\pm$ 0,3%. In Anbetracht der Reinheit des Präparates und der Analysenergebnisse (a) wurde der $NO_3'$Gehalt des Präparates gleich dem theoretischen angenommen.

### 2. Einstellung der Titrierlösungen

a) Die Darstellung $CO_2$-freier Natronlauge erfolgte nach der von Kolthoff angegebenen Vorschrift mittels Kalkmilch.[3]) Die klare Lauge wurde vor der Einwirkung der Luftkohlensäure durch ein Natronkalkrohr geschützt. Die mit Lauge gefüllte Wägebürette war aus demselben Grunde mit einem kleinen Natronkalkröhrchen versehen, das nur während des Wägens entfernt wurde. Es wurde durchweg mit Wäge-

[1]) Kolthoff, Pharmac. Weekblad Nr. 49 (1923).
[2]) Treadwell, Kurzes Lehrb. d. anorg. Chem. II, 1923, S. 542.
[3]) Kolthoff, Zeitschr. f. Anal. Chem. **61**, 48 (1922).

büretten gearbeitet, abpipettiert wurde nur die $KNO_3$-Menge mittels geeichter Pipette. Die Lauge war etwa $^1/_5$ n.

b) Die Einstellung der etwa $^2/_5$ n Schwefelsäure erfolgte nach den Angaben von K. O. Schmitt[1]) gegen $K_2CO_3$ als Urtitersubstanz. Das $KHCO_3$ wurde bei 250° im Aluminiumblock bis zur vollendeten Umwandlung in $K_2CO_3$ (Gewichtskonstanz) erhitzt. Eine bestimmte Menge davon wurde in einem tarierten Maßkolben gelöst und auf ein bestimmtes Gewicht mit Wasser aufgefüllt.

Als Indicator diente Methylgelb: zu jeder Titration wurde 0,5 ccm einer Lösung von 0,1 g Methylgelb in 1 Liter Alkohol verwandt. Zur Titration wurden 2 Erlenmeyerkloben von gleicher Größe und Glasart benutzt. Der eine enthielt die Standardlösung, die folgendermaßen hergestellt wurde: eine der während der Titration entstehenden angenähert gleiche Menge $K_2SO_4$ wurde in 50 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz des Indikators mit 1—2 Tropfen $H_2SO_4$ auf einen orange Farbton titriert; darauf wurde so viel Wasser nachgefüllt, daß das Gesamtvolum 100 ccm betrug. Die eigentliche Titration wurde im zweiten Erlenmeyer vorgenommen: die $K_2CO_3$-Lösung wurde nach Zusatz des Indicators mit $H_2SO_4$ auf deutliches Rot titriert und noch einige Tropfen überschüssige Säure zugegeben; darauf wurde unter Einsetzen eines Trichters zu schwachem Sieden erhitzt und einige Minuten im Sieden erhalten ($CO_2$). Nach dem Erkalten wurde mit $K_2CO_4$-Lösung titriert, bis der Farbton der Standardlösung genau erreicht war. Auch hier war das Endvolum 100 ccm. Die Einstellung der $H_2SO_4$ wurde einige Male wiederholt. Die Übereinstimmung der Resultate untereinander war stets sehr befriedigend — die mittlere Abweichung vom Mittelwert betrug etwa 0,2‰.

Die geringe Menge Säure, die zur Erzielung des orange Farbtons der Standardlösung erforderlich war, wurde von der verbrauchten Säuremenge als „Indicatorkorrektur" in Abzug gebracht. Sie betrug 0,055 g $^2/_5$ n-$H_2SO_4$.[2])

c) Die Titration der Säure mit der Lauge wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen. Im übrigen mußte eine ganz analoge Indicatorkorrektur von der jedesmal verbrauchten Säuremenge in Abzug gebracht werden. In ähnlicher Art wurde die Titration der überschüssigen Säure nach erfolgter Reduktion des $NO_3'$ ausgeführt, mit dem einzigen Unterschied, daß die Flüssigkeitsmenge und die Menge der Neutralsalze in der Regel größer waren. Es betrug für diese Titrationen die Indicatorkorrektur für

$$0{,}4\text{ g } KNO_3 + 250\text{ ccm } H_2O \;-\; 0{,}110\text{ g } H_2SO_4$$
$$0{,}4\text{ g } KNO_3 + 300\text{ ccm } H_2O \;-\; 0{,}120\text{ g } H_2SO_4$$

d) $KNO_3$-Lösung.

25,2775 g = $^1/_4$ Mol $KNO_3$ wurde zu einem Liter gelöst. Zu dem größten Teil der Versuche wurden 25,03 ccm dieser Lösung mittels einer ausgewogenen Pipette entnommen: in diesem Volum waren 0,6327 g

[1]) K. O. Schmitt, Dissertation Leipzig 1924.
[2]) A. Richter, Z. f. anal. Chem. 65, 209 (1924).

$KNO_3$ enthalten. Eine Versuchsreihe wurde mit wechselnden Mengen Nitrat (0,1—0,7 g) ausgeführt.

## 3. Qualitative Bestimmung der Reduktionsprodukte

a) Die Prüfung auf $NO_3'$ erfolgte nach Tillmanns und Sutthoff[1]) mittels einer Lösung von Diphenylamin in konz. $H_2SO_4$ nach Zusatz von NaCl. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist 0,1 mg $HNO_3$ in 1 Liter Lösung.

b) Zur Prüfung auf Nitrit diente das verd. Nitratreagens ohne Zusatz von NaCl. Die Empfindlichkeit ist die gleiche.[2]) Die Unterscheidung von Nitrat neben Nitrit war außerdem möglich auf Grund des bekannten verschiedenen Verhaltens gegen Brucinlösung und gegen m-Phenylendiamin.

c) Das Silbersalz der untersalpetrigen Säure ist in Wasser und Essigsäure schwer löslich. Da jedoch mit Spuren von $H_2N_2O_2$ gerechnet werden mußte, kam nur die Reaktion mit Permanganat in saurer Lösung in Betracht, die in der Kälte momentan verläuft, während die Oxydation des Hydroxylamins unter denselben Bedingungen langsam erfolgt.

d) Hydroxylamin. Am einfachsten und dabei genügend genau erwies sich die Reaktion mit Kalilauge und einigen Tropfen $CS_2$: Spuren von Hydroxylamin ergaben eine deutliche Gelbfärbung der Flüssigkeit. Quantitativ wurde das Hydroxylamin jodometrisch bestimmt nach Hinzufügen eines Überschusses von $NaHCO_3$ zur neutralen Lösung. Eine größere Genauigkeit wurde dabei nicht angestrebt.[3])

e) Auf $NH_4'$ wurde in bekannter Weise nach Zufügen eines Überschusses von Kalilauge geprüft. Bei Anwesenheit von Hydroxylamin mußte dieses vorher durch Oxydation mittels Permanganat zerstört werden.

## 4. Nachprüfung älterer Ergebnisse

Die Versuchsanordnung war die bei Schnellelektrolysen übliche.[4]) Als Anode diente ein spiralförmiger, 1—2 mm dicker Pt-Draht, der durch einen kleinen Elektromotor in rotierende Bewegung versetzt werden konnte. Die Tourenzahl war meist etwa 5 T/sec. Die Pt-Drahtnetzkathode hatte folgende Dimensionen: $\phi$ 3,5 cm, H. 5 cm, Fläche 65 qcm. Das mit Auslaufrohr und Hahn versehene Elektrolysiergefäß war etwa 2 mm weiter als die Kathode.

Nach Beendigung der Reduktion wurde bei geschlossenem Strom wie üblich mit destilliertem Wasser nachgespült, während die Flüssigkeit in den untergestellten Erlenmeyer abgelassen wurde. Auf sorgfältige Spülung der Kathode wurde immer geachtet.

[1]) J. Tillmanns und W. Sutthoff, Z. anal. Chem. **50**, 473 (1911).
[2]) J. Tillmanns und W. Sutthoff, Z. anal. Chem. **50**, 485 (1911).
[3]) F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien S. 183, 1924.
[4]) T. Slater Price u. T. C. Humphreys, J. Soc. chem. Ind. **27**, 117—124 (1909). Nach Z. f. angew. Chem. (1909).

Die Verkupferung der Kathode und die Ausführung der Reduktion geschah nach der von W. Böttger angegebenen Vorschrift (I).

Durch mehrere Versuchsreihen wurden zunächst einige Erfahrungstatsachen, die sich am hiesigen Institut ergeben hatten, nachgeprüft und bestätigt:

a) Fast bis zum Ende der Elektrolyse diente der gesamte Strom ausschließlich zur Reduktion des $KNO_3$. Wasserstoffentwicklung trat normalerweise erst auf, wenn in der Lösung nur noch sehr wenig $NO_3'$ vorhanden war. Das Ausbleiben von $H_2$-Bläschen am unteren Rande der Kathode vor der berechneten Zeit gestattete mit einiger Sicherheit einen Schluß auf das Gelingen der Analyse. Später zeigte sich, daß diese Regel nur bei größeren Mengen $KNO_2$ gültig war.

Es erwies sich auch zweckentsprechend, den Strom erst 10—15 Minuten nach Auftreten kräftiger $H_2$-Entwicklung zu unterbrechen. Bei einer Kathode von geeigneter Beschaffenheit setzte in der Regel wenige Minuten nach dem Auftreten der ersten $H_2$-Bläschen ziemlich plötzlich eine starke $H_2$-Entwicklung ein.

b) Der konstante Fehler betrug etwa $3-5‰$.

c) Wesentlich war eine rauhe Beschaffenheit der Pt-Oberfläche vor der Verkupferung. An einer unter den gleichen Bedingungen auf einer ganz blanken Pt-Elektrode hergestellten Kupferabscheidung mißlang die Elektrolyse mit Sicherheit.

d) Ebenso gelang die Reduktion in der Regel nicht, wenn der Spielraum zwischen Gefäßwand und Kathode zu gering war und wenn die Kathode nicht symmetrisch zur Anode angeordnet war.

e) Die Stromstärke konnte in beträchtlichen Grenzen schwanken. Über 2 Amp. wurde wegen der erheblichen Erwärmung nicht hinausgegangen. Die Klemmenspannung war in der Regel 5—5,5 Volt.

f) Die reduzierte Lösung enthielt stets Cu, dessen Menge von der Arbeitsweise beim Spülen abhing.

g) Am Anfang der Elektrolyse wurde ein ozonartiger Geruch bemerkt.

### 5. Modifizierte Versuchsanordnung

Um einige der genannten Fehlerquellen zu vermeiden, wurde die Versuchsanordnung in einigen Punkten abgeändert.

Es wurde eine Kathode aus einem 1,8 mm starken zylinderförmigen Cu-Drahtgerüst, um das ein Kupferdrahtnetz gebogen war, hergestellt. Die Maschen des Netzes waren 1 mm weit. Die Dimensionen der Kathode waren folgende: Φ 3,5 cm, Höhe 5,0 cm, Fläche 60 qcm.

Als Elektrolysiergefäß diente ein hohes Becherglas (Φ 4,2 cm, H. 10—13 cm), in das die Kathode mit einem Spielraum von etwa 3 mm hineinpaßte. Es wurde so weit gefüllt, daß die

Kathode vollständig mit Flüssigkeit bedeckt war. Die Menge der Flüssigkeit betrug dann 80 ccm. Während der Elektrolyse war das Gefäß mit einem durchlochten Uhrglas bedeckt.

Nach Auftreten kräftiger $H_2$-Entwicklung wurde noch 15 Minuten lang elektrolysiert. Kurz vor Unterbrechung des Stromes wurde mit Wasser auf das doppelte Volum verdünnt, um zu erreichen, daß eine möglichst geringe und konstante Menge Cu in die Lösung gelangte.

Vor jedesmaliger Verkupferung wurde die Kathode durch Eintauchen in ein Gemisch aus gleichen Teilen $HNO_3$ (1,4) und $H_2O$ angeätzt.

### 6. Qualitativer Verlauf der Reduktion an schwammig verkupferter Cu-Kathode

2 Amp., 0,6327 g $KNO_3$. Überschuß an $H_2SO_4$ etwa 15 bis 20 g $^2/_5$ n-$H_2SO_4$.

Sofort nach Beginn der Elektrolyse sind $HNO_2$, $NH_2OH$ und $NH_3$ nachweisbar. Nach etwa 40—42 Minuten treten die ersten $H_2$-Bläschen an der Kathode auf; kurz darauf setzt plötzlich starke $H_2$-Entwicklung durch die ganze Flüssigkeit ein. In der Lösung sind zu diesem Zeitpunkt meist noch etwas $HNO_3$, $HNO_2$ und $NH_2OH$ nachweisbar. Nach weiteren 10—15 Minuten ist nur noch $NH_2OH$ nachweisbar. Das Auftreten von $H_2N_2O_2$ wurde in keinem Falle beobachtet. Ebenso konnten $H_2O_2$ und $H_2S_2O_8$ nicht nachgewiesen werden. (Vgl. jedoch III, 2 a.) Der geschilderte Reduktionsverlauf kann als „normaler" bezeichnet werden. Die gefundene Menge des $KNO_3$ betrug 99,4—99,6 % der gegebenen. Eine Erhöhung ließ sich auch durch beliebig lange (2 Stunden) fortgesetzte Reduktion nicht erzielen.

Bei vorzeitig auftretender $H_2$-Entwicklung (blankes Pt, enges Gefäß) war der Fehlbetrag meist sehr viel größer (1 bis 10 %). Die Lösung enthielt immer nicht reduzierte $HNO_3$. Auch hierbei ließ sich durch lange fortgesetzte Reduktion eine wesentliche Verringerung des Fehlers nicht erreichen.

Über das abweichende Verhalten kleiner Mengen $KNO_3$ siehe Abschnitt IV, 4.

## 7. Elektrolyse von Hydroxylaminsulfat

Nach Tafel[1]) findet in stark schwefelsaurer Lösung keine Reduktion des Hydroxylamins zu Ammoniak statt. Flaschner hat jedoch gezeigt[2]), daß sowohl an Pt-, wie an Cu-Kathoden Hydroxylamin zu Ammoniak auch in (mäßig) saurer Lösung reduziert werden kann. Nach Flaschner liegt das Reduktionspotential des $NH_2OH$ nur wenig anodischer als das der $H_2$-Entwicklung, so daß nur bei ganz geringen Stromdichten ausschließliche $NH_2OH$-Reduktion stattfindet.[3])

Aus den angestellten Reduktionsversuchen an schwammig verkupferter Cu-Kathode ging hervor, daß bei 2 Amp. trotz starker $H_2$-Entwicklung die Reduktion von 0,8 g Hydroxylaminsulfat nach 140 Min. eine fast vollständige war: in der Lösung waren weder $HNO_3$ und $HNO_2$, die sofort nach Beginn der Reduktion auftraten, noch $NH_2OH$ nachweisbar. Bei Kühlung verlief die Reduktion noch weit langsamer, was wohl auf geringere Gasverluste und die Oxydationswirkung anodisch entstehender Nebenprodukte zurückzuführen sein dürfte.

Bei anodischer Polarisation an einer Pt-Drahtnetzanode, bei Verwendung einer Pt-Drahtkathode und bei Trennung von Anoden- und Kathodenraum durch ein Tondiaphragma war das Hauptreaktionsprodukt $HNO_3$. Hydroxylamin erwies sich als sehr guter anodischer Depolarisator: $O_2$-Entwicklung setzte erst bei beträchtlichen anodischen Stromdichten ein. Eine quantitative Reduktion des Hydroxylaminsulfats ist daher unter den gegebenen Bedingungen nicht durchführbar, denn

1. wird bei der hohen Stromdichte der größte Teil des Stromes zur $H_2$-Entwicklung verbraucht,

2. wird ein Teil des $NH_2OH$ anodisch zu $NO_3$, oxydiert und

3. ist infolge der unter 1. und 2. genannten Ursachen die Reduktion des Hydroxylamins eine außerordentlich langsame und daher entweicht ein beträchtlicher Teil des Hydroxylamins in Gestalt gasförmiger Zersetzungsprodukte.

---

[1]) J. Tafel, Z. f. anorg. Chem. **31**, 288 (1902).
[2]) O. Flachner, Wiener Monatsh. **28**, 209 (1907).
[3]) Ssarvasy, Proc. Chem. Soc. **16**, 3.

## III. Über die Fehlerquellen bei der Nitratreduktion

### 1. Allgemeine Diskussion der Fehlerquellen

A. Bei normalem Verlauf der Reduktion:
   a) Entweichen gasförmiger Produkte (Gasfehler).
   b) Bildung von Persulfat.
   c) Auflösung von Cu (Cu-Fehler).
   d) Unvollständigkeit der Reduktion, Hydrolyse des Hydroxylaminsulfats, Titrationsfehler, Indicatorkorrektur usw.

B. Bei nicht normalem Verlauf der Reduktion.

#### A. Normaler Verlauf der Reduktion

a) Entweichen gasförmiger Produkte. Elektrolysiert man Ammoniumsulfat in saurer Lösung, in einem mittels Gummistopfens verschlossenen Gefäß, und leitet die entstehenden Gase in eine mit verd. $H_2SO_4$ beschickte Vorlage, so lassen sich in dieser nur Spuren von $NH_3$ nachweisen, wenn dafür gesorgt wird, daß der kondensierte $H_2O$-Dampf nicht in die Vorlage gelangt. Etwas größer ist wohl die durch $H_2O$-Dampf und $O_2$ mitgerissene Ammoniumsulfatmenge. Es kann jedoch als sicher betrachtet werden, daß auf diesen Umstand nur ein kleiner Bruchteil des „Gasfehlers" bei normaler Nitratreduktion zurückgeführt werden kann, denn weder durch Verwendung eines besonders hohen Elektrolysiergefäßes, noch durch Kühlen ließ sich eine merkbare Verringerung des Fehlers erzielen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß während der Elektrolyse ein Teil des Nitrostickstoffs als Gas entweicht. Nach Tafel[1]) sollen sich durch anodische Oxydation des Hydroxylamins NO und $N_2O$ bilden. Es schien aber auch möglich, daß mindestens ein Teil der gasförmigen Verluste eine Folge sekundärer Reaktionen zwischen intermediär entstehenden Reduktionsprodukten sei. Nach angestellten Versuchen kam in saurer Lösung hauptsächlich folgende Reaktion in Betracht:

$$NH_2OH + HNO_2 = N_2O + H_2O.$$

Die Reaktionen zwischen $NH_2OH$ und $HNO_2$ einerseits und den während der Elektrolyse in der Regel entstehenden Oxy-

[1]) J. Tafel, Z. f. anorg. Chem. **31**, 289 (1902).

dationsmitteln $H_2O_2$ und $H_2S_2O_8$ verliefen dagegen ohne sichtbare Gasentwicklung.[1])

Der Versuch, eine direkte Entscheidung der Frage, ob überhaupt unter den gegebenen Bedingungen gasförmige Reduktionsprodukte des $NO_3'$ auftreten und welche Gase bei normalem Verlaufe der Reduktion entstehen, durch eine Analyse der gesamten Elektrolysengase einschließlich $H_2$ und $O_2$ herbeizuführen, ist wegen der Kleinheit des zu erwartenden Effektes nicht unternommen worden.

b) Über die Bildung von Persulfat siehe in dem nächsten Abschnitt.

c) Eine erhebliche Fehlerquelle bildete die Auflösung von Kupfer während der Reduktion und beim Spülen. Auf diese Fehlerquelle soll weiter unten eingegangen werden.

d) Die unter diesem Punkt zusammengefaßten Fehlerquellen erwiesen sich alle als geringfügig. Hydroxylaminsulfat zeigt eine schwach saure Reaktion gegen Methylgelb. Bei den sehr kleinen Mengen $NH_2OH$, die bei normalem Verlauf der Reduktion entstehen, ist der dadurch event. bedingte Fehler minimal.

### B. Fehler bei nicht normalem Verlauf der Reduktion

Bei nicht normalem Verlauf der Reduktion fiel das Analysenresultat stets viel zu niedrig aus. Die beobachteten Fehler schwankten in weiten Grenzen. Im Abschnitt II, 4 ist schon auf einige Umstände hingewiesen worden, die einen nicht normalen Reduktionsverlauf herbeiführten. In einem besonderen Abschnitt (IV) soll der Einfluß einer Reihe weiterer Faktoren auf den Reduktionsverlauf besprochen werden.

Die im folgenden wiedergegebenen Versuchsreihen bezweckten eine Einschränkung des „Gasverlustes“ und des „Kupferfehlers“.

### 2. Versuche zur Verringerung des Gasfehlers

a) Kühlung der Flüssigkeit während der Elektrolyse.

Stromstärke 2 Ampere, 0,6327 g $KNO_3$, schwammig verkupferte Cu-Kathode.

---

[1]) F. Raschig, a. a. O. S. 185.

Die Kühlung mittels Eiswassers war nicht sehr intensiv — die Temperatur stieg während der Elektrolyse auf 25—30°. Ohne Kühlung war die Endtemperatur etwa 60—70°.

Durch die Kühlung sollte eine Verringerung der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen $NH_2OH$ und $HNO_2$, die bei niedrigen Temperaturen sehr langsam verläuft, erreicht werden. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, schienen die Versuche zunächst erfolgreich zu sein.

Die ganz unzweideutige Abhängigkeit der Resultate von der Elektrolysendauer ließ jedoch vermuten, daß die Wirkung einer Nebenreaktion vorliege. Es zeigte sich denn auch, daß bei lange genug fortgesetzter Reduktion, zumal bei starker Kühlung, sehr beträchtliche Mehrausbeuten erhalten werden konnten (z. B. Vers. Nr. 11). Die Lösung hatte dann stark oxydierende Eigenschaften: ($H_2S \longrightarrow S$, $Fe^{\cdot\cdot} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ beim Erwärmen), so daß auf Persulfatbildung geschlossen werden mußte (Teil I):

$$2\,(NH_4)_2SO_4 + O + H_2O \longrightarrow (NH_4)_2S_2O_8 + 2\,NH_4OH.$$

| Nr. d. Versuche | Reduktionsdauer | $KNO_3$ % | Kühlung | Beschaffenheit der Elektrode |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 60 Min. | 99,4 | ohne Kühlung | frisch verkupf. |
| 2 | „ „ | 99,5 | „ „ | Dies. Kathode |
| 3 | 90 „ | 99,4 | „ „ | frisch verkupf. |
| 4 | 60 „ | 99,6 | Eiskühlung | „ „ |
| 5 | 60 „ | 99,4 | „ | Dies. Kathode |
| 6 | 75 „ | 99,9 | „ | frisch verkupf. |
| 7 | 75 „ | 100,2 | „ | „ „ |
| 8 | 75 „ | 99,8 | „ | „ „ |
| 9 | 90 „ | 100,6 | „ | „ „ |
| 10 | 90 „ | 100,1 | „ | Kath. über Nacht gestanden |
| 11 | 120 „ | 125,0 | starke Kühlung | Dies. Kathode |
| 12 | 60 „ | 99,4 | Lös. v. Elektrol. auf 60° erwärmt | frisch verkupf. |
| 13 | 75 „ | 99,9 | Eiskühl.; vor Unterbrech. d. Str. 10 Min. ohne Kühlung | „ „ |
| 14 | 75 „ | 99,7 | „ | Dies. Kathode |
| 15 | 60 „ | 99,8 | Kühlung; 5 Min. vor Unterbr. ohne Kühlung | frisch verkupf. |

Das bei der anodischen Persulfatbildung entstehende $OH'$ neutralisiert $H^{\cdot}$ wie die Reduktionsprodukte des $NO_3'$. Wird das gebildete Persulfat wieder kathodisch reduziert, so entsteht eine dem $OH'$ äquivalente Menge $H^{\cdot}$ und der Gesamtprozeß ist ohne Einfluß auf das Analysenresultat:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2H \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4,$$

Daß die Reduktion von Ammoniumpersulfat unter Bildung von $H^{\cdot}$ in der Tat unter den gegebenen Bedingungen erfolgt, zeigten angestellte Versuche.

Über die Frage, ob auch ohne Kühlung unter den gegebenen Bedingungen Ammoniumpersulfat bei der Nitratreduktion entsteht, sei folgendes bemerkt: Nach ausgeführten Versuchen bildet sich bei der Elektrolyse von Ammoniumsulfat an schwammig verkupferter Kathode bei 2 Amp. in schwefelsaurer Lösung in der Tat Persulfat. Bei der $KNO_3$-Reduktion liegen die Verhältnisse für die Persulfatbildung jedoch insofern ungünstiger, als immer ein Reduktionsmittel — $NH_2OH$ — entsteht. Wenn nun auch, wie Versuche zeigten, die Geschwindigkeit der Reaktion $NH_2OH + H_2S_2O_8$ keine große ist, so kann doch angenommen werden, daß mindestens ein Teil des event. entstehenden Persulfates verbraucht wird. Vielleicht läßt sich die auffallend geringe Menge $NH_2OH$, die bei Kühlung auftritt (siehe die folgende Tabelle), auf diese Reaktion zurückführen.

Auch die erwähnte Unabhängigkeit des Resultates von der Reduktionsdauer bei der Elektrolyse ohne Kühlung spricht nicht für eine erhebliche Persulfatbildung. Eine genaue quantitative Bestimmung des durch Persulfatbildung bedingten Fehlers ist kaum durchführbar.

| Nr. | Dauer der Elektrolyse | $NH_2OH$ ‰ | Besch. d. Kathode | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| | 75 Min. | 0,6 | frisch verkupf. | Kühlung |
| | 75 „ | 0,6 | Dies. Kathode | ohne Kühlung |
| | 30 „ | 7,5 | frisch verkupf. | „ „ |
| | 30 „ | 0,6 | Dies. Kathode | Kühlung |
| | 30 „ | 7,8 | „ „ | ohne Kühlung |
| | 30 „ | 6,9 | „ „ | „ „ |
| | 30 „ | 0,9 | „ „ | Kühlung |
| | 30 „ | 6,0 | frisch verkupf. | ohne Kühlung |
| | 30 „ | 1,2 | Dies. Kathode | Kühlung |
| | 15 „ | 2,1 | frisch verkupf. | ohne Kühlung |
| | 15 „ | 1,2 | Dies. Kathode | Kühlung |

Schwammig verkupferte Cu-Kathode, 2 Amp., 0,6327 g $KNO_3$, 5 T/sec, Überschuß der $H_2SO_4$ etwa 15 g $^2/_5$ n-$H_2SO_4$.

b) Da die Kühlungsversuche resultatlos verliefen, gewann die Ansicht, daß der Gasfehler nur auf anodische Oxydation

von $NH_2OH$ zurückzuführen sei, an Wahrscheinlichkeit und es wurden daher Versuche angestellt, die darauf ausgingen, die anodische Oxydation weniger wirksam zu machen. Zu diesem Zwecke wurde nach dem von Allan (Teil I) angegebenen Prinzip der Anode die Form eines kurzen Drahtes gegeben, während die schwammig verkupferte Cu-Kathode rotierend angeordnet wurde. Die Form der Kathode war die bei der Eisenreduktion angewandte.

Die Verteilung der Stromlinien war jedoch bei dieser Anordnung ungleichmäßig, so daß teilweise $H_2$-Entwicklung einsetzte und beträchtliche $NH_2OH$-Bildung auftrat. Auch bei einer Versuchsanordnung mit scheiben- bzw. kugelschalenförmiger, feststehender, schwammiger Cu-Kathode konnte eine gleichmäßige Verteilung der Stromlinien nicht erreicht werden.

c) Am aussichtsreichsten schien es, durch Benutzung einer löslichen Anode den Gasfehler zu vermeiden.[1]) Einige Vorversuche mit amalgamierten Zn-Anoden ergaben jedoch, daß ein Teil des anodisch gelösten Zinkes sich auf der Kathode abschied (bei 1 Amp.), so daß die Bestimmung des $NH_3$ nur nach vorhergehender Destillation möglich wäre. Von eingehenden Versuchen in dieser Richtung ist wegen der damit zusammenhängenden Komplikation der Arbeitsweise abgesehen worden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei der angewandten Ausführungsweise eine merkbare Verringerung des Gasfehlers nicht erreicht werden konnte.

### 3. Versuche zur Verringerung des Cu-Fehlers

Die in nachstehender Tabelle zusammengefaßten Versuche unterrichten über die Bedingungen, unter denen das Kupfer in Lösung geht.

Die Versuche Nr. 8, 9 u. 10 bestätigen die Ansicht, daß der größte Teil des in der reduzierten Lösung befindlichen Kupfers während des Spülens — offenbar unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs — gelöst wird.

Am geringsten ist die gelöste Cu-Menge bei Verwendung blank verkupferter Pt- oder Cu-Kathoden. Die Versuche, eine quantitative Reduktion des Nitrates an blank verkupferten Kathoden zu erreichen, schlugen jedoch fehl. (IV, 6. c.)

[1]) M. Scales, Journ. of Chem. **27**, 327 (1916).

| Nr. | Beschaffenh. der Kathode | Arbeitsbedingungen | Gegebene $KNO_3$ Menge g | Dauer der Elektr. Min. | In der Lösung gef. Cu-Menge mg |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Schwammig verk. Cu-Kathode | Kühlung; auf d. dopp. Vol. verdünnt | 0,6327 | 55 | 0,27 |
| 2 | „ | „ | 0,6327 | 55 | 0,29 |
| 3 | „ | „ | 0,6327 | 55 | 0,37 |
| 4 | „ | Ohne Kühlung | 0,6327 | 55 | 0,5 |
| 5 | „ | „ | 0,4210 | 44 | 0,7 |
| 6 | „ | „ | 0,0918 | 18 | 1,1 |
| 7 | Blank. verk. Cu-Kathode | „ | 0,100 | 21 | 0,1 |
| 8 | Schwammig verk. Cu-Kathode | In 2 Frakt. abgehebert | 0,200 | 27 | 0,3 i. Frakt. I<br>1,2 i. Frakt. II |
| 9 | „ | Vor Unterbr. d. Str. neutr. | 0,200 | 27 | 0,2 |
| 10 | Schwammig verk. Pt-Kathode | „ | 0,1—0,6 | — | 0,1—0,2 |

Bei schwammig verkupferten Kathoden hängt die gelöste Cu-Menge von der Temperatur der Lösung, der Arbeitsweise beim Spülen und vielleicht auch von der Menge des Nitrates ab (IV, 4).

Die dabei auftretenden Schwankungen sind relativ beträchtlich (0,15—1,7%).

Um die Unsicherheit des Analysenergebnisses, die durch das Inlösung-Gehen des Kupfers bedingt wird, zu verringern, kann folgendermaßen verfahren werden:

1. Werden die Analysen mit verschiedenen Nitratmengen ausgeführt, so empfielt sich eine direkte Bestimmung des gelösten Kupfers. Die nach Ausführung der Titration angesäuerte Lösung wird mit $H_2S$ gesättigt, das nach einigem Stehen abfiltrierte CuS wird mit dem Filter zusammen verascht, in wenig konz. $HNO_3$ gelöst und nach $NH_4NO_3$-Zusatz bei 0,3 Amp. elektrolytisch bestimmt. Bei der Korrektur ist zu berücksichtigen, daß eine bestimmte Cu-Menge die $1\,^1/_2$fache Nitratmenge vortäuscht.

2. Da der relative Gasfehler annähernd konstant und negativ, der relative Cu-Fehler positiv und von der gegebenen

Nitratmenge abhängig ist, konnte vorausgesehen werden, daß bei einer bestimmten Nitratmenge unter gewissen Arbeitsbedingungen die beiden Teilfehler sich gegenseitig kompensieren würden. Der Versuch bestätigte diese Annahme (Analysen Nr. 4, 12 u. 13 d. Tab. Abschn. IV, 4). Die optimale Nitratmenge betrug bei der genannten Versuchsreihe 0,4 g. Sie müßte für jede Arbeitsweise durch Vorversuche bestimmt werden.

3. Macht man nach beendeter Reduktion vor Unterbrechung des Stromes die Lösung schwach alkalisch (Zusatz einiger Tropfen Methylgelb), so ist die gelöste Cu-Menge von derselben Größe und ebenso konstant, wie bei blank verkupferten Kathoden (etwa 0,1—0,2 mg). Zieht man daher von der gefundenen Nitratmenge 0,2 mg ab, so ist am Resultat nur eine den Gasfehler berücksichtigende Korrektur anzubringen, wie aus den in folgender Tabelle zusammengestellten Analysenergebnissen hervorgeht.

| Nr. | Gegebene $KNO_3$-Menge | Gefundene $KNO_3$-Menge | Cu-Korrektur | Korr. Resultat | Gasfehler in % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,1079 | 0,1088 | −0,0002 | 0,1086 | +0,6 |
| 2 | 0,1240 | 0,1237 | −0,0002 | 0,1235 | −0,4 |
| 3 | 0,2037 | 0,2032 | „ | 0,2030 | −0,35 |
| 4 | 0,2239 | 0,2235 | „ | 0,2233 | −0,27 |
| 5 | 0,3123 | 0,3118 | „ | 0,3116 | −0,22 |
| 6 | 0,3193 | 0,3173 | „ | 0,3171 | −0,70 |

Über die Abhängigkeit des Gasfehlers von der gegebenen Nitratmenge siehe Abschn. IV, 4.

## IV. Einfluß verschiedener Umstände auf den Reduktionsverlauf und das Analysenresultat

### 1. Stromdichte

Die Oberfläche betrug bei den Pt-Kathoden etwa 65 qcm, bei den Cu-Kathoden 60 qcm, die Stromdichte daher bei 2 Amp. 0,031 Amp./qcm, bzw. 0,033 Amp./qcm.

Bei $KNO_3$-Mengen von 0,1—0,7 g lag die „kritische Stromdichte“ beträchtlich höher. Das Analysenresultat war daher auch im allgemeinen von der Stromdichte unabhängig (siehe jedoch Abschn. V). Bei mittleren Nitratmengen erwies sich

die Stromstärke von 2 Amp. als zweckmäßig, weil dabei die Elektrolyse nicht allzu lange dauerte und die Erwärmung mäßig war. Folgende Tabelle läßt dieses erkennen.

| Nr. | Stromstärke | Elektrolysen-Dauer | End.-Temp. | $KNO_3$ % | Beschaff. d. Kathode |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2,0 Amp. | 39,8 Min. | 70° | 99,4 | frisch verk. Cu-Kath. |
| 2 | 1,5 „ | 59,7 „ | 40° | 99,5 | „ „ |
| 3 | 1,0 „ | 79,6 „ | 30° | 99,4 | „ „ |

Die $KNO_3$-Menge war 0,6327 g.

Bei ungleichmäßiger Verteilung der Stromlinien (III, 2b) trat an den Stellen mit hoher Stromdichte in der Regel vorzeitige $H_2$-Entwicklung auf, die das Mißlingen der Analyse zur Folge hatte.

## 2. Rotationsgeschwindigkeit

Auch die Rotationsgeschwindigkeit konnte in weiten Grenzen schwanken, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich.

| Nr. | Dauer | Rotat.-Geschwind. | Beschaff. der Anode | Beschaff. der Kathode | $KNO_3$ % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 75 Min. | 300 T/Min. | Pt-Draht-spirale | frisch verk. Cu-Kath. | 99,5 |
| 2 | 75 „ | 900 „ | Perkin-elektrode | „ | 99,3 |
| 3 | 75 „ | ohne Rührg. | Pt-Draht-spirale | „ | 99,5 |

Die Stromstärke war 2 Amp., die Nitratmenge 0,6327 g.

Wie es scheint, läßt sich die Reduktion ohne mechanische Rührung durchführen. Äußerst lebhafte Rührung (mit Perkinelektrode) scheint den Fehler etwas zu vergrößern. Eine gewisse Durchmischung des Elektrolyten findet übrigens in jedem Falle statt durch den an der Anode aufsteigenden Sauerstoff.

## 3. Acidität der Lösung

Das Minimum an vorzulegender $H_2SO_4$ ist natürlich gegeben durch die zu reduzierende Menge des Nitrates. Die

Lösung muß unter allen Umständen schwach sauer bleiben, denn einerseits ist in alkalischer Lösung Oxydation des Ammoniaks zu gasförmigen Produkten möglich[1]), andererseits könnte, zumal bei der erhöhten Temperatur gegen Ende der Elektrolyse, gasförmiges $NH_3$ entweichen. An einer großen Anzahl von Versuchen bestätigte es sich, daß bei dem angewandten Verfahren das Reduktionsresultat von dem vorgelegten Überschuß an $H_2SO_4$ (extrem geringe und hohe Werte ausgenommen) nicht abhängt. (Vgl. auch Tabelle IV, 4.) Bei einigen Versuchen dagegen, bei denen die nahezu theoretische Menge $H_2SO_4$ in mehreren Portionen vor und während der Elektrolyse zugegeben wurde, jedoch so, daß die Lösung stets sauer war, konnte eine deutliche Vergrößerung des Fehlers konstatiert werden (Nr. 4).

| Nr. | Dauer | Überschuß an 2/5 n-$H_2SO_4$ | $KNO_3$ % |
|---|---|---|---|
| 1 | 60 Min. | 12,670 g | 99,5 |
| 2 | „ „ | 1,176 g | 99,5 |
| 3 | „ „ | 27,861 g | 99,6 |
| 4 | „ „ | 0,300 g | 97,2 |

Die Stromstärke war 2 Amp., die Nitratmenge 0,6327 g $KNO_3$. Die Kathode wurde zu jedem Versuch frisch verkupfert.

Es braucht kaum betont zu werden, daß der durch ungenaue Einstellung der Natronlauge bedingte Fehler mit steigendem $H_2SO_4$-Überschuß wächst.

### 4. Abhängigkeit des Fehlers von der $KNO_3$-Menge

Durch die in nachstehender Tabelle zusammengefaßte Versuchsreihe sollte die relative Größe des Fehlers festgestellt werden. Die gegebenen $KNO_3$-Mengen lagen zwischen 0,1 g und 0,7 g. Die Stromstärke betrug 2 Amp. Die Elektrolysendauer wurde so bemessen, daß nach Auftreten der $H_2$-Bläschen noch weitere 15 Minuten elektrolysiert wurde. Die Cu-Kathode wurde zu jedem Versuch frisch verkupfert.

Der Einfluß des entstehenden Neutralsalzes auf den Umschlag des Indicators wurde nicht in voller Strenge, sondern

[1]) F. Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen 3. Aufl., S. 873 ff.

insofern nur annähernd eliminiert, als für alle $KNO_3$-Mengen ein mittlerer Wert in Rechnung gesetzt wurde. (Die Korrektur betrug (0,120 g $H_2SO_4$ auf 300 ccm Flüssigkeit.) Die dadurch bedingte Ungenauigkeit war 0,2 ‰ bei 0,6 g $KNO_3$ bis 1,0 ‰ bei 0,1 g $KNO_3$.

Die theoretisch zur Reduktion eines Grammes $KNO_3$ erforderliche Elektrizitätsmenge ist $\frac{96500 \cdot 8}{101 \cdot 60} = 125{,}7$ Amp.-Min. Die beobachteten Zeiten sind nicht als sehr sicher anzusehen. Auch die Stromstärke schwankte um etwa $\pm$ 0,2 Amp. Immerhin ist bemerkenswert, daß auch bei vorzeitigem Auftreten von $H_2$-Bläschen das Resultat befriedigend ausfallen kann. Insbesondere erschienen bei kleinen Mengen $KNO_3$ (0,1 g) die $H_2$-Bläschen ganz regelmäßig 2—3 Min. zu früh. Obgleich in diesen Fällen die Lösung in Übereinstimmung mit früheren Versuchsergebnissen relativ viel (bis 5 %) $NH_2OH$ enthielt, war das Analysenresultat nach Abzug des Cu-Fehlers nahezu theoretisch. Vorbedingung für das Gelingen dieser Analysen war genügend lange Reduktionsdauer. Analyse Nr. 16 ergab ein zu niedriges Resultat, weil die Dauer der Elektrolyse 3 Min. + 10 Min. = 13 Min. nicht genügte. Reduktionsversuche kleiner Mengen $KNO_3$ an blanken Cu-Kathoden ergaben stets zu niedrige Resultate (vgl. die Tabelle Absch. IV, 6c), obgleich der gesamte Verlauf der Reduktion ein durchaus ähnlicher war. ($H_2$-Entwicklung, $NH_2OH$-Menge.)

Auch die später zu erwähnenden Potentialzeitkurven hatten für 0,1 g $KNO_3$ und 2 Amp. an schwammig verkupferten Cu-Kathoden nicht den gewöhnlichen charakteristischen Verlauf, sondern glichen den Kurven für blanke Cu-Kathoden (V).

Vermindert man das Analysenergebnis um die auf Nitrat umgerechnete gelöste Cu-Menge, so weisen fast sämtliche Analysen einen Fehlbetrag auf. Dieser negative „Gasfehler" wächst etwa linear mit der gegebenen Nitratmenge von 1 ‰ bei 0,1 g $KNO_3$ bis 5,5 ‰ bei 0,7 g $KNO_3$, soweit die beschränkte Anzahl der Versuche die Ableitung einer Gesetzmäßigkeit gestattet. Eine befriedigende Erklärung für diesen Gang des Fehlers wurde nicht gefunden.

Korrigiert man das Analysenresultat, indem man den Cu-Fehler in Abzug bringt (III, 3) und eine dem Gasfehler ent-

| Nr. | Dauer der Redukt. in Min. | $H_2$-Entwicklung beob. nach | $H_2$-Entwicklung ber. nach | $KNO_3$-Menge gegeben g | $KNO_3$-Menge gefunden g | Fehler mg | Cu-Menge umgerech. auf $KNO_3$ mg | Fehler nach Abz. des Cu mg | Fehler in ‰ nicht ber. | Fehler in ‰ ber. +0,8 a | Differ. ‰ | Übersch. an 2/5 n-$H_2SO_4$ g |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 18 | 3 | 5,7 | 0,0918 | 0,0935 | +1,7 | 1,6 | +0,1 | +1,1 | −0,7 | +1,8 | 14,7 |
| 2 | 28 | 13 | 13,8 | 0,2236 | 0,2247 | +1,2 | 1,4 | −0,2 | −0,9 | −1,7 | +0,8 | 15,8 |
| 3 | 32 | 17 | 17,6 | 0,2962 | 0,2973 | +1,1 | 1,2 | −0,1 | −0,4 | −2,3 | +1,9 | 8,2 |
| 4 | 44 | 29 | 26,4 | 0,4210 | 0,4210 | +0,0 | 1,1 | −1,1 | −2,6 | −3,3 | +0,5 | 11,9 |
| 5 | 48 | 33 | 32 | 0,5105 | 0,5087 | −1,8 | 0,7 | −2,5 | −4,9 | −4,0 | −0,9 | 10,5 |
| 6 | 47 | 32 | 32,9 | 0,5239 | 0,5235 | −0,4 | 0,9 | −1,3 | −2,5 | −4,2 | +1,7 | 19,6 |
| 7 | 55 | 40 | 37,4 | 0,5959 | 0,5934 | −2,5 | 0,9 | −3,4 | −5,6 | −4,7 | −0,9 | 6,8 |
| 8 | 59 | 44 | 44,0 | 0,7007 | 0,6977 | −3,0 | 0,7 | −3,7 | −5,3 | −5,5 | +0,2 | 12,5 |
| 9 | 18 | 3 | 5,8 | 0,0933 | 0,0946 | +1,3 | 1,4 | −0,1 | −1,1 | −0,7 | −0,4 | 15,7 |
| 10 | 24 | 9 | 12,5 | 0,1988 | 0,1999 | +1,1 | 1,5 | −0,4 | −2,0 | −1,6 | −0,4 | 17,8 |
| 11 | 33 | 18 | 18,9 | 0,3024 | 0,3032 | +0,8 | 1,1 | −0,3 | −1,0 | −2,4 | +1,4 | 12,9 |
| 12 | 38 | 23 | 26,0 | 0,4140 | 0,4143 | +0,3 | 1,0 | −0,7 | −1,7 | −3,2 | +1,5 | 22,4 |
| 13 | 40 | 25 | 26,6 | 0,4232 | 0,4226 | −0,5 | 1,0 | −1,5 | −3,6 | −3,3 | −0,3 | 6,5 |
| 14 | 53 | 38 | 34,8 | 0,5536 | 0,5515 | −2,1 | 0,9 | −3,0 | −5,4 | −4,4 | −1,0 | 7,2 |
| 15 | 55 | 40 | 41,4 | 0,6596 | 0,6568 | −2,8 | 0,6 | −3,4 | −5,2 | −5,3 | +0,1 | 8,6 |
| 16 | 13 | 3 | 6,6 | 0,1063 | 0,1017 | — | — | — | — | — | — | — |
| 17 | 55 | 40 | 44,1 | 0,7028 | 0,6956 | — | — | — | — | — | — | — |
| 18 | 38 | 23 | 25,4 | 0,4051 | 0,3992 | — | — | — | — | — | — | — |
| 19 | 40 | 25 | 27,1 | 0,4324 | 0,4267 | — | — | — | — | — | — | — |
| 20 | 43 | 28 | 25,5 | 0,4069 | 0,4304 | — | — | — | — | — | — | — |

sprechende Menge — 0,0008 $a$ g, wo $a$ die gegebene Nitratmenge bedeutet — hinzufügt, so läßt sich, wie die Tabelle auf S. 45 zeigt, eine Genauigkeit von etwa $\pm 2\,‰$ nach dem beschriebenen Verfahren erzielen.

Für das Mißlingen der Analysen 16—20 konnte in jedem Falle eine genügende Erklärung gegeben werden:

Nr. 16 — nicht genügende Dauer der Reduktion,
Nr. 17 — Abnutzung des Drahtnetzes, das durch ein neues ersetzt werden mußte,
Nr. 18 u. 19 — absichtliche Wahl eines zu engen Gefäßes,
Nr. 20 — Wägefehler.

### 5. Wiederholte Verwendung derselben verkupferten Kathode

In mehreren Versuchsreihen hatte es sich herausgestellt, daß die Wahrscheinlichkeit normalen Verlaufes bei mehrfacher Benutzung derselben verkupferten Elektrode sank, wenn die Elektrode in der Zwischenzeit zwischen zwei Reduktionen etwa eine halbe Stunde unter destilliertem Wasser aufbewahrt wurde. Einwirkung von Luft erhöhte dagegen die Wahrscheinlichkeit für das Gelingen. Günstig wirkte auch längeres Aufbewahren unter Wasser, z. B. über Nacht. In allen Fällen längerer Aufbewahrung wurde aber vermehrtes Abfallen von Cu-Pulver während der Elektrolyse beobachtet. Bei genaueren Versuchen dürfte sich daher jedesmalige frische Verkupferung empfehlen.

### 6. Beschaffenheit der Kathodenoberfläche

#### a) Schwammig verkupferte Kathoden

Es wurde schon darauf hingewiesen (II, 4), daß die Beschaffenheit der Kathodenoberfläche vor der Verkupferung von erheblichem Einfluß auf den Reduktionsverlauf war. Die Herstellung eines schwammigen Kupferüberzuges mißlang stets bei glatten Pt-Kathoden. Elektroden aus Kupfer, die vor der Verkupferung mit konzentrierter $HNO_3$ angeätzt worden waren, (sorgfältiges Spülen!), und solche aus rauhem Pt ergaben annähernd gleich sichere Analysenresultate, d. h. einer sehr großen Anzahl vorzüglicher Ergebnisse standen relativ wenige Versuche mit zu niedrigen Nitratwerten gegenüber. Es liegt Grund zu der Annahme vor, daß dieses Versagen auf ungleichmäßige Ver-

teilung der Stromdichte bzw. der Stromlinien während der Verkupferung und der Reduktion zurückgeführt werden muß. Bei einem zu engen Elektrolysiergefäß und unsymmetrischer Lage der Elektroden war der Reduktionsverlauf in der Regel nicht normal.

Weiter unten wiedergegebene Potentialmessungen bei der Reduktion kleiner Nitratmengen lassen darauf schließen, daß der schwammige Kupferüberzug während der Elektrolyse eine für die Reduktion günstigere Beschaffenheit annimmt.

### b) Verhalten „angeätzter" Cu-Kathoden, die nicht mit schwammigem Kupfer bedeckt waren

Das Anätzen geschah durch kurzes Eintauchen der Cu-Elektrode in ein Gemisch aus gleichen Teilen konz. $HNO_3$ (1,4) und $H_2O$. Die Stromstärke bei den folgenden Versuchen war 2 Amp., die $KNO_3$-Menge 0,6327 g.

| Nr. | Dauer der Elektrol. Min. | $NH_3 + NH_2OH$ in % | $NH_2OH$ % | Auftreten der $H_2$-Entwicklg. | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 60 | 64,8 | 9,2 | nach 22 Min. | Kühlung |
| 2 | 120 | — | 29,7 | „ 20 „ | „ |
| 3 | 120 | 38,2 | 13,2 | sof. n. Beginn | „ |
| 4 | 120 | 34,7 | 16,5 | nach 10 Min. | ohne Kühlung |
| 5 | 120 | 80,0 | 0,3 | „ 28 „ | „ „ |
| 6 | 120 | 66,5 | 0,3 | kurz n. Beginn | „ „ |

Charakteristisch für diese angeätzten Kathoden ist der ganz unregelmäßige, von Zufälligkeiten abhängige Verlauf des Reduktionsvorganges. Es ist möglich, daß außer der Oberflächenbeschaffenheit die Acidität der Lösung dabei eine Rolle spielt. Wie aus der Tabelle ersichtlich, bezieht sich dieses Fehlen einer Gesetzmäßigkeit sowohl auf das Auftreten von $H_2$, wie auf die Ausbeute an $NH_2OH$ und $NH_3$.

In einigen Fällen (Nr. 2) konnte die Titration wegen des Nitritgehaltes der Lösung nicht ausgeführt werden: Die mit Methylgelb versetzte Lösung zeigte einen grünlichen Farbton, der sich auf Zusatz beliebiger Mengen $H_2SO_4$ nicht änderte.

### c) Verhalten blanker Cu-Kathoden

Die Herstellung „blanker" Cu-Kathoden erfolgte nach folgender Vorschrift: eine blanke Pt- oder angeätzte Cu-Kathode

wurde in ammoniakalischer Lösung bei 1 Amp. 20 Min. elektrolytisch verkupfert. Die Lösung enthielt 1 g $Cu(NO_3)_2$, 5 g $NH_4NO_3$, 10 ccm $NH_3$ (konz.) und wurde mit $H_2O$ auf 70 ccm aufgefüllt. Die Oberfläche einer derartigen Kathode war völlig hell und glänzend und erhielt sich so, wenn sie längere Zeit in $H_2O$ und an der Luft aufbewahrt wurde. Nach dieser Vorschrift hergestellte Kathoden zeigten ein gut reproduzierbares Verhalten. (Vgl. auch Abschn. V.) Die Versuche wurden ohne Kühlung ausgeführt.

| Nr. | Stromstärke Amp. | Dauer der Elektrol. Min. | Geg. $KNO_3$-Menge g | Gef. Menge % | Darin $NH_2OH$ % | Auftreten von $H_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 21 | 0,6327 | — | 0,2 | nach 21 Min. |
| 2 | 2 | 30 | 0,6327 | — | 0,9 | „ 22 „ |
| 3 | 2 | 25 | 0,0947 | 96,5 | 12,2 | „ 3 „ |
| 4 | 1 | 39 | 0,0969 | 94,5 | 7,8 | „ 9 „ |

Die Elektrode wurde vor jedem Versuch frisch verkupfert.

Auch hier konnte bei den Versuchen Nr. 1 und 2 die Summe $NH_3 + NH_2OH$ wegen des Auftretens von Nitrit nicht bestimmt werden. Das Auftreten von $H_2$ ist, wie aus der Tabelle ersichtlich, ebenso regelmäßig, wie der Prozentgehalt an $NH_2OH$. Letzterer ist übrigens von derselben Größenordnung, wie an schwammigen Cu-Kathoden bei kleinen Mengen (V, 1). Trotzdem führten die Versuche, eine quantitative Bestimmung kleiner $KNO_3$-Mengen an blanken Cu-Kothoden zu erreichen, nicht zum Ziel.

## V. Potentialmessungen

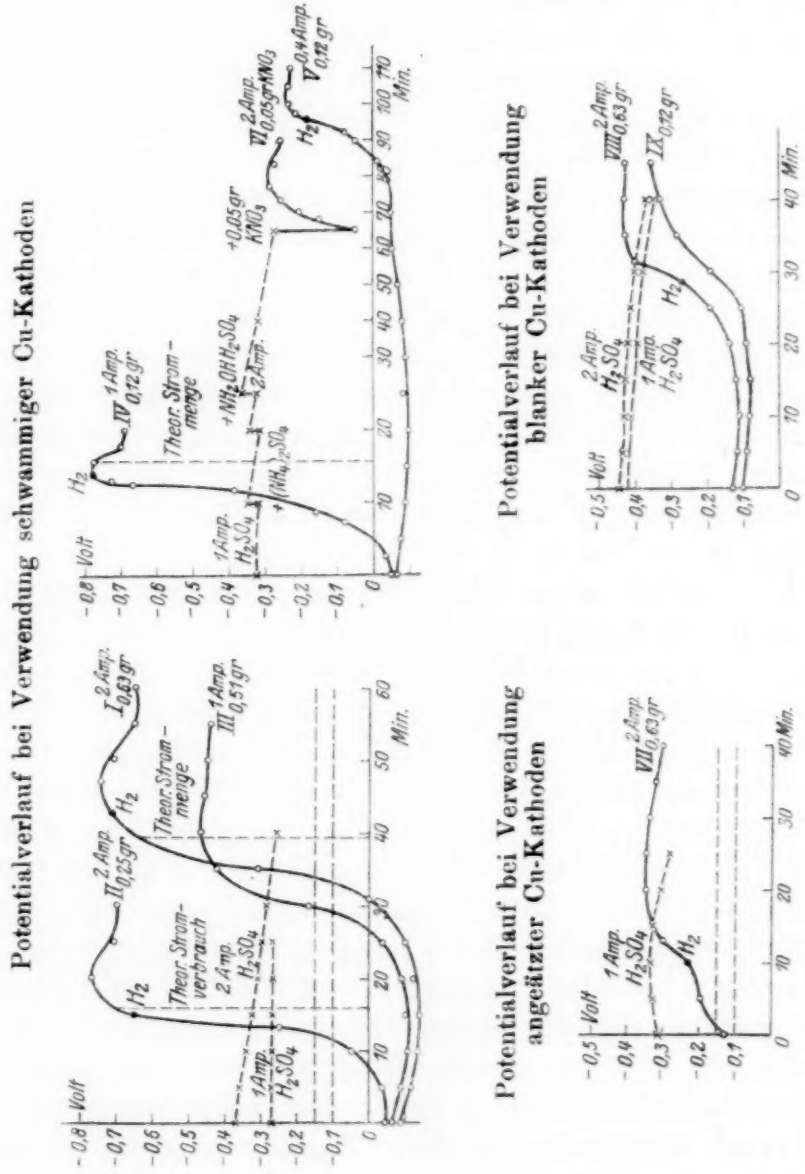
Die in den Diagrammen (siehe S. 49) veranschaulichten Potentialmessungen wurden nach der üblichen Kompensationsmethode ausgeführt. Als Bezugselement diente ein Westonsches Normalelement (1,0189 Volt), als Bezugselektrode eine $Hg_2SO_4$-$^2/_1$ n.-$H_2SO_4$-Elektrode (+ 0,676 Volt gegen $^2/_1$ n.-$H_2$-Elektrode.

Die Kurven I—IV veranschaulichen den Potentialverlauf während der Nitratreduktion an schwammig verkupferten Kathoden, die Kurven VII, VIII und IX den Potentialverlauf an angeätzten bzw. blanken Cu-Kathoden. Die punktierten Kurven

zeigen den Potentialverlauf bei der Elektrolyse verdünnter $H_2SO_4$ an Cu-Kathoden von verschiedener Oberflächenbeschaffenheit.

Die Potentialmessungen wurden ausgeführt, um ein Urteil zu gewinnen

1. über die Entstehungsbedingungen des Hydroxylamins,
2. über die Rolle des Kupfers bei der Nitratreduktion.



### 1. Bildung von Hydroxylamin

Bei Reduktionen an angeätztem und blankem Cu (Kurven VII, VIII und IX) wurde bzw. 8%, 15% und 18% $NH_2OH$ erhalten, während bei den „normalen" Reduktionen in der Regel außerordentlich wenig $NH_2OH$ auftrat (Kurven I—IV). Es war andererseits früher (IV, VI c) festgestellt worden, daß an blanken Cu-Kathoden vor dem Auftreten der $H_2$-Bläschen eine nur geringe $NH_2OH$-Bildung stattfand. Es kann daraus geschlossen werden, daß das zur erheblichen Bildung von $NH_2OH$ erforderliche Potential etwa bei $-0{,}10$ bis $-0{,}15$ Volt liegt. Der wesentlichste Unterschied zwischen den Potentialzeitkurven bei „normalem" Verlauf der Reduktion an schwammigen Cu-Kathoden einerseits und den Kurven bei Verwendung angeätzter und blanker Cu-Kathoden andererseits kann darin gesehen werden, daß die ersteren zum größten Teil unterhalb (anodischer) des Potentiales $-0{,}10$ bis $-0{,}15$ Volt, die letzteren oberhalb dieses Potentiales liegen. Des weitern unterscheiden sich die beiden Kurventypen durch den außerordentlich steilen Anstieg, den die „normalen" kurz vor und nach dem Erscheinen der $H_2$-Bläschen zeigen. Damit ist eine Verminderung der $NH_2OH$-Bildung verbunden.

Sehr auffallend ist schließlich der starke Potentialanstieg bei normalem Reduktionsverlauf über das zur $H_2$-Entwicklung bei Abwesenheit von $KNO_3$ erforderliche Potential hinaus bis fast $-0{,}8$ Volt, worauf weiter unten noch näher eingegangen werden soll. Auch die schon früher festgestellten besonderen Erscheinungen bei der Reduktion kleiner $KNO_3$-Mengen kommen potentiometrisch zum Ausdruck: Die Kurven für schwammiges Kupfer (Kurve IV) zeigen wohl den charakteristischen steilen Anstieg auf den erwähnten hohen Überspannungswert, liegen aber zu einem großen Teil über dem Potential $-0{,}15$ Volt, daher der erhebliche Prozentgehalt an $NH_2OH$. Wie Kurve V zeigt, verläuft die Reduktion kleiner Mengen bei niedriger Stromdichte insofern normal, als entsprechend der Lage des Potentials wenig $NH_2OH$ auftritt. Der hohe Überspannungswert wird dagegen unter diesen Umständen auch bei einer Steigerung der Stromstärke nach beendeter Reduktion nicht erreicht.

Die punktierten Kurven zeigen, wie erwähnt, den Potentialverlauf bei der Elektrolyse verdünnter $H_2SO_4$ an Cu-Kathoden mit verschieden gestalteter Oberfläche: die Kurven für blankes Cu liegen bei $-0{,}4$ Volt, diejenigen für schwammiges und angeätztes Cu bei etwa $-0{,}3$ Volt. Das Auftreten von $H_2$-Bläschen bei der Nitratreduktion wurde immer beobachtet, wenn die Reduktionspotentiale sich diesen Werten näherten.

Kurve VI zeigt die geringfügige Wirkung von Neutralsalzzusätzen ($(NH_4)_2SO_4$, $NH_2OHH_2SO_4$), wie sie bei der Nitratreduktion entstehen, auf das Potential. Ein Zusatz von 0,05 g $KNO_3$ wirkt dagegen stark depolarisierend. Das Unterbleiben des Potentialanstieges in diesem Falle, wie auch bei Kurve V, findet durch die späteren Ausführungen seine Aufklärung.

Kurve IX illustriert einen Versuch, durch Niedrighalten der Stromdichte bei blankem Cu das Potential auf konstanter, über $-0{,}1$ Volt liegender Höhe zu erhalten. Die angewandte $KNO_3$-Menge war 0,12 g. Nachdem etwa $^2/_3$ des $KNO_3$ reduziert waren, konnte der Potentialanstieg durch Verminderung der Stromstärke nicht länger verhindert werden. Die reduzierte Lösung enthielt etwa 5% $NH_2OH$.

## 2. Rolle des Kupfers

Nach dem vorigen Abschnitt ergibt sich, daß bei der Nitratreduktion — abgesehen von dem besonderen Verhalten kleiner Nitratmengen — nur dann ein quantitatives Resultat erhalten wurde, wenn die Potentialzeitkurve einen gewissen Potentialwert nicht überschritt. In allen Fällen, wo dieser Potentialwert vor beendeter Reduktion überschritten wurde, wurde reichliche Hydroxylaminbildung beobachtet, was merkbare Gasverluste zur Folge hatte. Außerdem fand in der Regel ein rasch erfolgendes weiteres Steigen des Potentiales statt; es trat starke $H_2$-Entwicklung auf, und nur ein geringer Teil des Stromes diente zur Nitratreduktion, so daß die Dauer der Reduktion außerordentlich verlängert wurde. Es folgt daraus, daß die durch den katalytischen Einfluß der Cu-Kathode außerordentlich gesteigerte Depolarisationswirkung des Nitrates für den Erfolg der Reduktion maßgebend ist. Die Geschwindigkeit der Reduktion

$$NO_3' + 8H \rightarrow NH_3 + OH' + 2H_2O$$

ist offenbar nicht genügend groß, um die erwähnte Depolarisationswirkung hervorzurufen, denn an Kathoden aus anderen Metallen außer Cu verläuft die Nitratreduktion, soweit bekannt, nicht quantitativ, auch wenn die Oberfläche der Kathode eine ausgesprochen schwammige Beschaffenheit hat (Bi). Man wird daher annehmen müssen, daß der Reduktionsvorgang in einer äußerst schnell verlaufenden Reaktion zwischen dem Nitrat und einer labilen Cu-Verbindung — vielleicht einem Kupferhydrür — oder in einer Reaktion zwischen einer aus der Wechselwirkung von Cu und Salpetersäure hervorgehenden zersetzlichen Verbindung mit atomarem H besteht.

Die Wirkung der schwammigen Beschaffenheit der Kathodenoberfläche beruht wahrscheinlich einerseits auf der Verringerung der kathodischen Stromdichte, denn an blanken Cu-Kathoden mit wesentlich kleinerer Oberfläche ist die Depolarisation viel geringer, andererseits dürfte auch eine auf Steigerung der Adsorption beruhende spezifische Wirkung des Kupfers infolge der vergrößerten Kathodenoberfläche vorliegen. Der unregelmäßige Verlauf der Reduktion an angeätzten Cu-Kathoden dürfte vielleicht so zu erklären sein, daß die Struktur der Oberfläche eine ungleichmäßige Verteilung der Stromlinien bzw. der Stromdichte bedingt.

### 3. Wasserstoffpolarisation nach beendeter Nitratreduktion

Um den sehr regelmäßig nach normal verlaufender Reduktion an schwammigen Kupferkathoden erfolgenden starken Potentialanstieg (−0,8 Volt bis −1,2 V) zu erklären, wurde zunächst angenommen, daß während der Reduktion ein Cu-Hydrür von besonders großer Zersetzlichkeit entstehe, und der normale Verlauf der Reduktion wurde zu der Entstehung dieser Verbindung in Beziehung gebracht. Es zeigte sich jedoch bei eingehenderer Untersuchung, daß die Ursache für diesen Potentialanstieg in der Zusammensetzung der Lösung zu suchen war. Denn die reduzierte Lösung zeigte unabhängig von der Beschaffenheit der Kathode bei der Elektrolyse mit 1—2 Amp. dieses Potential. Nach längerem Stehen stieg das Potential bis auf −1,25 Volt. Die reduzierte Lösung enthielt etwa 4—10 ccm 1/1 n-$H_2SO_4$ auf 100 ccm. Bei der Prüfung auf

reduzierende Substanzen wurde gefunden, daß sie 1—2 Tropfen 1/50 n-Jodlösung reduzierte. Nach Zufügen von 10 ccm 2/1 n-$H_2SO_4$ bzw. 0,1 g $(NH_4)_2S_2O_8$ bzw. 0,1 g $NH_2OHH_2SO_4$ trat das abnorm hohe Potential nicht auf und konnte auch nach längerer Elektrolyse nicht wieder erhalten werden.

Ein ganz analoges Verhalten zeigten schwach saure Lösungen von Ammonium- und Kaliumsulfat. Elektrolysierte man eine 4 ccm 1/1 n-$H_2SO_4$ auf 100 ccm enthaltende Lösung von 0,6 g Kalium- bzw. Ammoniumsulfat bei 2 Amp. an Pt- oder Cu-Kathoden, so konnte das hohe Potential erhalten werden, wenn Anodenraum und Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennt waren. Nachdem das Potential aufgetreten war, konnte das Diaphragma entfernt werden, ohne daß ein Sinken des Potentials stattfand. Es zeigte auch die am reduzierten Nitrat beobachtete Tendenz, bei wiederholter Polarisation und nach längerem Stehen zu steigen. Auch die Stromstärke — Potentialkurve zeigte einen ähnlichen Verlauf (Kurve XI). Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Vorbedingung für den hohen Potentialanstieg nach beendeter Nitratreduktion darin gesehen werden kann, daß die Lösung schwach sauer und frei von oxydierenden Substanzen ($NO_3'$, $NH_2OH$, $S_2O_8''$) ist, d. h. daß die Reduktion zu Ammoniak quantitativ verlaufen ist. In dem Potentialanstieg hat man also nicht die Ursache des normalen Verlaufs der Reduktion zu sehen, sondern nur eine Art Indicator für den quantitativen Verlauf. Versucht man die angeführten, wiederholt gemachten Beobachtungen zu erklären, so liegt es nahe, von der Annahme auszugehen, daß die Verarmung an Wasserstoffion in der unmittelbaren Nähe der Kathode während der Elektrolyse so weit fortschreitet, daß die aus dem Wasser stammenden H'-Ionen entladen werden und die Lösung daher in unmittelbarer Nähe der Kathode alkalisch wird.

Denn im Sinne der Nernst'schen Formel für das Kathodenpotential

$$E = E_0 + 0{,}058 \log \frac{[H']}{[H]}$$

kann im vorliegenden Falle die Wasserstoffpolarisation nur auf eine äußerst niedrige H'-Konzentration an der Kathode zurückgeführt werden, da auf Grund der Versuche eine hohe H-

Konzentration nicht in Frage kommt. Die Wirkung des Neutralsalzes würde in einer Herabsetzung der H'-Konzentration infolge von Hydrosulfatbildung bestehen:

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2KHSO_4.$$
$$KHSO_4 = K^{\cdot} + HSO_4'.$$

Einige der beobachteten Tatsachen, so z. B. das Steigen des Kathodenpotentiales nach längerem Stehen der reduzierten Lösung, können jedoch durch die Annahme einer Verarmung an H'-Ion nicht befriedigend erklärt werden. Es erscheint daher nicht ausgeschlossen, daß unter den Versuchsbedingungen ein Reduktionsprodukt entsteht, das eine derartige Wasserstoffpolarisation hervorruft.

## Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Bei der quantitativen Reduktion von Nitrat-Ion zu Ammonium-Ion an schwammig verkupferter Kathode kommen folgende Fehlerquellen in Betracht:

a) ein Teil des Stickstoffes entweicht als Gas. Die Maßnahmen zur Verringerung dieses Fehlers waren erfolglos.

b) Während des Spülens der Cu-Kathode löst sich unter Verbrauch von Schwefelsäure etwas Kupfer auf. Durch Neutralisieren der reduzierten Lösung vor Unterbrechung des Stroms konnte dieser Fehler praktisch ausgeschaltet werden.

2. Die Nitratreduktion führte nicht ausschließlich zu Ammoniak, sondern es kam zu reichlicher Hydroxylaminbildung und vorzeitiger $H_2$-Entwicklung, wenn

a) die Kathodenoberfläche nicht vollkommen schwammig war und

b) der Verlauf der Stromlinien nicht symmetrisch und infolgedessen die Verteilung der kathodischen Stromdichte eine ungleichmäßige war. So stellte es sich heraus, daß die Reduktion nicht quantitativ verlief, wenn der Abstand zwischen Gefäßwand und Kathode zu gering war.

3. a) Durch Potentialmessungen wurde festgestellt, daß der Erfolg der Nitratreduktion bedingt war durch eine außerordentliche Steigerung der Depolarisation an der schwammigen Kupferelektrode. Es liegt eine spezifische katalytische Wirkung

des Kupfers vor, die durch die schwammige Beschaffenheit der Kathodenoberfläche wesentlich gesteigert wird.

b) Die depolarisierende Wirkung des Nitrat-Ions ist an eine Minimalkonzentration gebunden, welche bei gleicher Stromdichte für schwammige Cu-Kathoden kleiner ist als für blanke.

c) Reichlichere Hydroxylaminbildung trat nur auf, wenn das Kathodenpotential einen gewissen negativen Wert überschritt.

d) Es wurde festgestellt, daß nach beendeter Nitratreduktion an schwammigen Cu-Kathoden sehr regelmäßig eine starke Wasserstoffpolarisation auftrat.

Es sind die Bedingungen untersucht worden, unter denen diese Erscheinung zustande kommt, auch wenn keine Reduktion von Nitrat stattgefunden hat. Eine befriedigende Erklärung kann zunächst nicht gegeben werden. Möglicherweise ist die Änderung des Potentiales auf Verarmung an Wasserstoff-Ion in unmittelbarer Nähe der Kathode zurückzuführen.

Die vorstehende Arbeit (vgl. auch Teil I, S. 1) wurde in den Jahren 1923—1925 in der chemischen Abteilung des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Leipzig unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. W. Böttger ausgeführt. Es sei mir gestattet, Herrn Professor Böttger meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organ. Chemie der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg)

# Über Selencyanpropionsäuren. I

Von **Arne Fredga**

Mit einer Figur

(Eingegangen am 24. November 1928)

Seit einigen Jahren bin ich auf Anregung von Herrn Prof. Ludwig Ramberg mit kinetischen und stereochemischen Studien über rhodansubstituierte Fettsäuren, namentlich die Rhodanpropionsäuren, beschäftigt. Es lag dann nahe, auch die Selencyanpropionsäuren zu untersuchen. Die Mitteilung von O. Behaghel[1]) über die Spaltung der Selencyanessigsäure veranlaßt mich, meine bisher erreichten Ergebnisse schon jetzt zu veröffentlichen.

Die $\alpha$-Selencyanpropionsäure ist von Simon[2]) dargestellt durch Umsetzung von Chlorpropionsäure mit Selencyankalium in neutraler, wäßriger Lösung. Die freie Säure wird als ein gelbes, bei $-15^0$ nicht erstarrendes Öl beschrieben. Offenbar war dieses Produkt nicht sehr rein, denn die von mir aus $\alpha$-Brompropionsäure dargestellte Säure krystallisiert gut und schmilzt bei $70^0$. Simon hat bei der Umsetzung das Reaktionsgemisch erwärmt; nach meiner Erfahrung geht aber die Reaktion in konzentrierter Lösung bei Zimmertemperatur genügend glatt, und jede Temperaturerhöhung bewirkt eine schlechtere Ausbeute und ein unreineres, meist stark braungefärbtes Produkt.

Die Selencyanessigsäure zerfällt nach Behaghel in saurer Lösung unter Bildung von Dicyan und Diselendiglykolsäure. Die Produkte der Hydrolyse des Cyans wurden nachgewiesen.

[1]) Z. f. angew. Chem. **41**, 1111 (1928).
[2]) Monatsh. **26**, 959 (1905).

H. Frerichs[1]) hat schon 1905 für den Übergang des Selencyanacetharnstoffs in Diselendiglykolylharnstoff eine entsprechende Formel aufgestellt. Aus Selencyanpropionsäure erhält man ganz analog die bisher unbekannte Diselendilactylsäure, und ich habe das kinetische Studium dieser Reaktion in Angriff genommen.

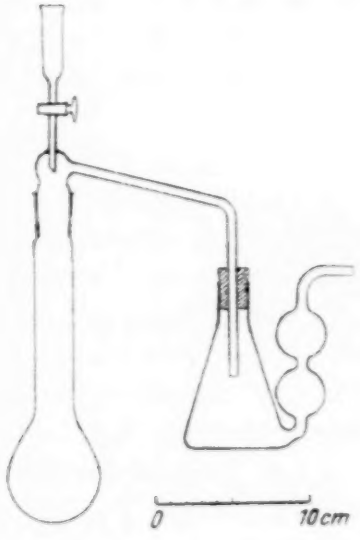
Die Diselendilactylsäure enthält zwei gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome und sollte somit nach der Theorie von van't Hoff in zwei optisch-inaktiven, stereoisomeren Formen existieren können. Es zeigte sich auch, daß das erhaltene Produkt nicht einheitlich ist. Die Trennung der beiden Isomeren war recht mühsam, da die Säuren ziemlich leicht ineinander übergehen. Ich habe sie jedoch rein erhalten und näher charakterisieren können.

Endlich habe ich auch die $\beta$-Selencyanpropionsäure dargestellt.

## Experimenteller Teil

### Bestimmung des Selens

Die in der Literatur beschriebenen Methoden zur Selenbestimmung in organischen Substanzen scheinen entweder ungenau oder nicht allgemein verwendbar. Ich habe deshalb versucht, die Verbrennung in konzentrierter Schwefelsäure mit Salpetersäure auszuführen. Anfangs wurden dabei etwas zu niedrige Werte erhalten. Es wurde deshalb der nebenstehende Apparat (von der Firma Rud. Grave, Stockholm, ausgeführt) konstruiert. Man erhält damit, wie aus den im folgenden mitgeteilten Analysen hervorgeht, sehr gute Werte. Die Bestimmung gestaltet sich wie folgt.




Die abgewogene Substanz wird in den Kjeldahlkolben gebracht und

[1]) Archiv der Pharmazie 241, 177 (1905).

mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Der eingeschliffene Helm wird aufgesetzt und mit der mit Wasser beschickten Freseniusvorlage verbunden. Als Schmiermittel für die Schliffe verwendet man konzentrierte Schwefelsäure. Man läßt nun aus dem Tropftrichter konzentrierte Salpetersäure sehr langsam zutröpfeln und erhitzt vorsichtig auf dem Drahtnetz mit kleiner Flamme. Die Verbrennung wird so geregelt, daß der Kjeldahlkolben stets von roten Dämpfen gefüllt ist. Schließlich steigert man die Temperatur, bis die Schwefelsäure zu sieden anfängt. Die Verbrennung ist gewöhnlich in etwa 20 Minuten vollendet. Bei aromatischen Substanzen bilden sich jedoch oft schwer verbrannte Nitroverbindungen, die beim Verdünnen mit Wasser ausfallen. Es ist deshalb bei aromatischen Substanzen ratsam, die Schwefelsäure einige Minuten kochen zu lassen, nach dem Erkalten mit 1—2 ccm Salpetersäure zu versetzen und aufs neue zu erhitzen. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt nebst dem Wasser in der Vorlage in eine Porzellanschale gebracht und der Apparat mit heißem Wasser gut nachgespült. Man läßt die Schale etwa 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbade stehen, um die Hauptmenge der Salpetersäure zu entfernen, filtriert wenn nötig, neutralisiert mit konzentriertem Ammoniak, säuert schwach mit Schwefelsäure an und fällt mit Hydrazinsulfat im Überschuß. Man läßt nun in der Hitze stehen, bis die Fällung sich abgesetzt hat, filtriert durch einen Glasfiltertiegel, wäscht mit Wasser und Alkohol und trocknet bei 100°.

### α-Selencyanpropionsäure

Die als Ausgangsmaterial dienende α-Brompropionsäure wurde durch Bromieren von Propionsäure dargestellt und durch Rektifizieren im Vakuum und Ausfrieren gereinigt.

Die Säure wird in wenig Wasser gelöst, mit Kaliumbicarbonat neutralisiert und in einer flachen Krystallisierschale mit der berechneten Menge Selencyankalium versetzt. Die Reaktion setzt bald ein; sie ist von einer schwachen, aber deutlich merkbaren Wärmeentwicklung begleitet. Die Lösung wird mit einem Ventilator zur Trockne eingedampft. Bei hoher Luftfeuchtigkeit muß man schwach erwärmen oder besser, das letzte Eindampfen im Vakuum vornehmen. Das Salzgemisch

wird mit siedendem absolutem Alkohol ausgezogen und vom Bromkalium abfiltriert. Beim Erkalten krystallisiert das Kaliumsalz der Selencyanpropionsäure als ziemlich voluminöse Krystallmasse. Es wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem Salz beträgt 50—60% der Theorie.

Das Kaliumsalz ist wasserfrei und bildet rein weiße, dünne, glänzende Nadeln. Es ist hygroskopisch und in Wasser sehr leicht löslich. Es wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,2167 g gaben 0,0872 g $K_2SO_4$.
0,1786 g „ 10,02 ccm N bei 18° und 752 mm.
0,1886 g „ 0,0691 g Se. — 0,2822 g gaben 0,1030 g Se.

| Berechnet für $C_4H_4O_2NSeK$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| K | 18,07 | 18,06 | — % |
| N | 6,47 | 6,51 | — „ |
| Se | 36,61 | 36,64 | 36,50 „ |

Zur Darstellung der freien Säure wird das Kaliumsalz in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß versetzt. Die Selencyanpropionsäure wird in reinem Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und ins Vakuum über Schwefelsäure gebracht. Beim Abdampfen des Äthers krystallisiert die Säure gewöhnlich spontan. Sonst erhält man ein schwach grünliches Öl, das beim Reiben oder Impfen erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt die Säure bei 69—70°. Sie ist in reinem Zustande nicht merklich hygroskopisch und im Vakuum über Phosphorpentoxyd gut haltbar. In der Luft zerfließt sie nach einigen Wochen unter Gasentwicklung und Bildung von Diselendilactylsäure.

Die Selencyanpropionsäure krystallisiert in sechsseitigen, wahrscheinlich monoklinen Tafeln. Sie ist in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester und heißem Benzol sehr leicht löslich, in Petroleumäther fast unlöslich.

0,2103 g verbrauchten bei der Titration mit Phenolphthalein 11,79 ccm 0,1002-n-Natronlauge.

| Äquivalentgewicht berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 178,2 | 178,0 |

0,2003 g gaben 13,95 ccm N bei 19° und 733,5 mm.
0,3686 g „ 0,1632 g Se.

| Berechnet für $C_4H_5O_2NSe$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 7,86 | 7,86 % |
| Se | 44,44 | 44,28 „ |

Die Affinitätskonstante der Säure wurde in üblicher Weise durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Eine Zersetzung während der Messung wurde nicht beobachtet. Die Temperatur war $25{,}00^0 \pm 0{,}02^0$.

$\mu_\infty = 368$ (extrapoliert)

| $v$ | $\mu$ | $100\,\alpha$ | $k \cdot 10^{-3}$ |
|---|---|---|---|
| 8 | 46,85 | 12,73 | 2,32 |
| 16 | 64,62 | 17,56 | 2,34 |
| 32 | 87,46 | 23,77 | 2,32 |
| 64 | 116,9 | 31,77 | 2,31 |
| 128 | 152,5 | 41,44 | 2,29 |
| 256 | 193,0 | 52,45 | 2,26 |
| 512 | 237,3 | 64,48 | 2,29 |
| 1024 | 280,4 | 76,20 | 2,38 |

Mittel: $2{,}31 \cdot 10^{-3}$

## Versuche zur Darstellung optisch-aktiver α-Selencyanpropionsäure

Spaltungsversuche: Durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen Säure und Strychnin in wäßriger Lösung wurde ein schön krystallisierendes Strychninsalz erhalten:

0,2499 g gaben 0,0387 g Se.

| Berechnet für $C_4H_5O_2NSe + C_{21}H_{22}O_2N_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| Se 15,46 | 15,49 % |

Die daraus freigemachte Säure zeigte eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = +19^0$ in 0,1-n-Lösung. Durch Umkrystallisieren des Salzes konnte die Drehung gesteigert werden. Da indessen die Hauptmenge der Säure durch Zersetzung verloren ging, wurden die Versuche abgebrochen.

Mit Chinin gab die Säure ein in feinen Nadeln krystallisierendes Salz. Nach der Selenbestimmung enthält es wie die freie Base 3 Mol Wasser. Die daraus freigemachte Säure war völlig inaktiv.

0,2303 g gaben 0,0363 g Se.

| Ber. für $C_4H_5O_2NSe + C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3$ aq: | Gefunden: |
|---|---|
| Se 15,76 | 15,76 % |

Die Darstellung aktiver Selencyanpropionsäure über aktive Brompropionsäure ist dagegen leicht ausführbar. Das Aus-

gangsmaterial, nach der Methode von Ramberg[1]) dargestellt, hielt 82% aktive (rechtsdrehende) Säure. Die Umsetzung wurde wie oben ausgeführt. Das Kaliumsalz zeigte in wäßriger Lösung die Drehung $[\alpha]_D = +54{,}8^0$. Durch fünfmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol konnte die Drehung bis $65^0$ gesteigert werden, was wahrscheinlich der reinen Rechtsform entspricht. Aus Mangel an Ausgangsmaterial habe ich diese Frage noch nicht völlig entscheiden können. Die freigemachte Säure ist ebenfalls rechtsdrehend in wäßriger Lösung; in Salzsäure dreht sie dagegen schwach nach links. Durch den Übergang in Diselendilactylsäure wird die Lösung allmählich stark linksdrehend.

Das Kaliumsalz der aktiven Säure krystallisiert aus heißem Alkohol in feinen Nadeln mit gerader Auslöschung, die sich beim Erkalten in charakteristische, stark doppelbrechende Krystalle von tetraederähnlichem Habitus verwandeln. Die Umwandlung kann im Mikroskop gut verfolgt werden. Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes ändert ihre Drehung im Verlauf mehrerer Tage nicht.

0,2208 g des aktiven Salzes gaben 0,0886 g $K_2SO_4$.

| Berechnet für $C_4H_4O_2NSeK$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| K | 18,07 | 18,01 % |

### β-Selencyanpropionsäure

Als Ausgangsmaterial diente die käufliche β-Chlorpropionsäure, die im Vakuum fraktioniert wurde. Sie ging bei 105 bis $107^0$ (13 mm) über.

Die Umsetzung geht hier weniger glatt als bei der α-Verbindung. 16,5 g Chlorpropionsäure wurden in etwas Wasser gelöst, mit Pottasche neutralisiert und mit 22 g festem Selencyankalium versetzt. Am nächsten Tage hatte sich etwas KCl ausgeschieden. Die Lösung wurde jetzt in ein Vakuum über Schwefelsäure gebracht, wo sie nach mehreren Tagen zu einer festen Krystallmasse erstarrte, die mit siedendem Alkohol ausgezogen wurde. Beim Erkalten krystallisierte das Kaliumsalz in dünnen, glänzenden Blättchen. Da das Salz von KCl verunreinigt war, wurde es aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 14 g. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich.

[1]) Ann. Chem. **349**, 324 (1906); **370**, 234 (1909).

0,2530 g gaben 0,1021 g $K_2SO_4$.
0,2497 g „ 13,89 ccm N bei 15,5° und 747 mm.
0,3619 g „ 0,1322 g Se.

| Berechnet für $C_4H_4O_2NSeK$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| K | 18,07 | 18,11 % |
| N | 6,47 | 6,47 „ |
| Se | 36,61 | 36,53 „ |

8 g Kaliumsalz wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit 15 ccm 4-n-Schwefelsäure versetzt und mit 50 ccm alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde nach Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum eingedampft, wobei die Säure krystallisierte. Nach Trocknen über Phosphorpentoxyd und Umkrystallisieren aus Benzol schmolz sie bei 57—58°; nach nochmaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel war der Schmp. 58° (scharf). Ausbeute 4,6 g. Es ist auffallend, daß der Schmelzpunkt mehr als 10° unter dem der $\alpha$-Verbindung liegt.

Die $\beta$-Selencyanpropionsäure krystallisiert in farblosen, vierseitigen rhombischen Tafeln oder Prismen. Sie ist nicht hygroskopisch.

0,2444 g verbrauchten bei der Titrierung mit Phenolphthalein 13,70 ccm 0,1002-n-Natronlauge.

| Äquivalentgewicht berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 178,2 | 178,0 |

0,2242 g gaben 15,45 ccm N bei 19° und 745,5 mm.
0,3219 g „ 0,1427 g Se.

| Berechnet für $C_4H_5O_2NSe$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 7,86 | 7,90 % |
| Se | 44,44 | 44,33 „ |

Leitfähigkeitsbestimmung ($\mu_\infty = 368$)

| $v$ | $\mu$ | $100\,\alpha$ | $k \cdot 10^{-4}$ |
|---|---|---|---|
| 8 | 11,90 | 3,235 | 1,35 |
| 16 | 16,97 | 4,611 | 1,39 |
| 32 | 23,90 | 6,495 | 1,41 |
| 64 | 33,34 | 9,061 | 1,41 |
| 128 | 46,17 | 12,55 | 1,41 |
| 256 | 63,44 | 17,24 | 1,40 |
| 512 | 86,37 | 23.47 | 1,41 |
| 1024 | 115,7 | 31,43 | 1,41 |

Mittel: $1{,}40 \cdot 10^{-4}$

Die Säure ist somit etwa 16 mal schwächer als die $\alpha$-Verbindung.

### Diselendilactylsäuren

Zur Darstellung dieser Säuren ist es nicht nötig, die Selencyanpropionsäure zu isolieren. $\alpha$-Brompropionsäure wird wie oben mit Selencyankalium in Reaktion gebracht. Am nächsten Tage wird die Lösung zur Beendigung der Reaktion auf etwa 90° erhitzt und mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt. Falls nicht Selencyankalium im Überschuß zugegen war, wird kein Selen ausgeschieden. Man erhitzt nun eine Stunde auf 80—90° und saugt einen Luftstrom hindurch, um den entwickelten Cyanwasserstoff zu entfernen. Die Lösung färbt sich hierbei gelb, und etwas Diselendilactylsäure wird als Öl abgeschieden. Nach dem Erkalten versetzt man mit so viel Wasser, daß das ausgeschiedene Kaliumchlorid in Lösung geht, schüttelt dreimal mit Äther aus, verjagt den Äther und neutralisiert die Säure mit Pottasche. Aus der braun gefärbten sirupösen Lösung krystallisiert langsam das Kaliumsalz in feinen Nadeln. Wenn sich eine reichliche Menge ausgeschieden hat, wird abgesaugt und mit Alkohol und Aceton gewaschen. Das Salz wird umkrystallisiert durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol + Aceton. Aus der ursprünglichen Mutterlauge kann durch Aceton eine zweite Fraktion ausgefällt werden. Man erhält in dieser Weise eine partielle Trennung der beiden isomeren Diselendilactylsäuren, indem die erste Fraktion an der niedrigschmelzenden, die zweite an der hochschmelzenden Form angereichert ist. Beide Salze enthalten 2 Mol Wasser, das über Schwefelsäure nicht entweicht. Sie sind schwach gelblich gefärbt.

0,3264 g (Fraktion I) gaben 0,1362 g $K_2SO_4$.
0,3927 g „ „ 0,1492 g Se.
0,2979 g (Fraktion II) verloren über $P_2O_5$ 0,0254 g an Gewicht und gaben 0,1255 g $K_2SO_4$.

| | Berechnet für $C_6H_8O_4Se_2K_2 + 2H_2O$: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| K | 18,77 | 18,72 | 18,91 % |
| Se | 38,02 | 37,99 | — „ |
| $H_2O$ | 8,65 | — | 8,53 „ |

Die Säuren werden mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Das nach Verdampfen des Äthers

erhaltene Säuregemisch schmilzt bei etwa 68—90°. Die Trennung wird dadurch erschwert, daß die Säuren nur langsam krystallisieren und sich aus ihren Lösungen gern als Öl ausscheiden. Auch wird die niedrigschmelzende Säure leicht in die hochschmelzende, stabilere Form verwandelt. Das beste Lösungsmittel ist Tetrachlorkohlenstoff. Wenn man mit nicht zu konzentrierten Lösungen arbeitet und die Krystallisation langsam stattfinden läßt, erhält man große Krystallaggregate, die man durch Auslesen trennen kann. Die niedrigschmelzende Säure bildet kompakte Krystallwarzen von stark gelber Farbe, die hochschmelzende rosettenförmig gruppierte Nadeln; ihre Farbe ist schwächer gelb mit einem Stich ins Grünliche. Auch bei feinem Pulver ist der Farbenunterschied deutlich. Die Reinheit der Säuren wird durch ihre Schmelzpunkte kontrolliert.

Niedrigschmelzende Form (Schmp. 70,5—72,5°).

0,2912 g verbrauchten bei der Titration mit Phenolphthalein 19,06 ccm 0,1002-n-Natronlauge.

| Äquivalentgewicht berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 152,2 | 152,4 |

0,2486 g gaben 0,1290 g Se.

| Berechnet für $C_6H_{10}O_4Se_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Se | 52,04 | 51,89 % |

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in siedendem Aceton ausgeführt.

Gewicht des Acetons 11,67 g

| g | $\Delta T$ | Molekulargewicht gefunden | Molekulargewicht berechnet |
|---|---|---|---|
| 0,2018 | 0,079° | 394 | |
| 0,3405 | 0,140° | 375 | |
| 0,4750 | 0,212° | 346 | |
| | | 372 | 304,4 |

Die Säure ist somit etwas assoziiert. Bei einer Bestimmung in Benzol wurde das doppelte Molekulargewicht gefunden. Bei der Bestimmung in Aceton wurde möglichst rasch gearbeitet und die Säure aus der Lösung regeneriert. Der Schmelzpunkt zeigte, daß keine nennenswerte Umlagerung stattgefunden hatte.

Die Säure ist in Wasser reichlich löslich. Aus der Lösung scheiden sich nach einem Tage Krystalle der hochschmelzenden Säure ab. Es wurde deshalb keine Löslichkeitsbestimmung ausgeführt.

Hochschmelzende Form (Schmp. 107—108°).

0,2547 g verbrauchten bei der Titration wie oben 16,65 ccm Natronlauge.

| Äquivalentgewicht berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 152,2 | 152,6 |

0,2471 g gaben 0,1290 g Se.
0,2403 g „ 0,1248 g Se.

| Berechnet für $C_6H_{10}O_4Se_2$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| Se | 52,04 | 52,21 | 51,93 % |

Molekulargewichtsbestimmung
Gewicht des Acetons 10,25 g

| g | $\Delta T$ | Molekulargewicht gefunden | berechnet |
|---|---|---|---|
| 0,1617 | 0,075° | 387 | |
| 0,3300 | 0,154° | 376 | |
| 0,4522 | 0,218° | 364 | |
| | | 376 | 304,4 |

Sie zeigt also dasselbe Molekulargewicht wie die niedrigschmelzende Form. Die Säure wurde regeneriert und der Schmelzpunkt kontrolliert.

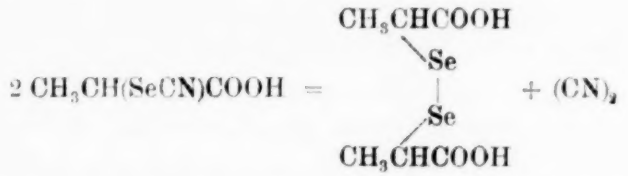
Die Säure ist in Wasser nur mäßig löslich. Die Sättigung wird sehr langsam erreicht. Offenbar enthält die Lösung bei Sättigung beide Formen in Gleichgewicht mit der schwerer löslichen, hochschmelzenden Form als Bodenkörper.

Es läßt sich noch nicht entscheiden, welche der beiden Formen der Racemform und welche der Mesoform entspricht. Bei der analogen Dithiodilactylsäure ist nur die hochschmelzende Form isoliert[1]) und durch Spaltung mit Phenäthylamin als die Racemform erkannt. Es ist somit wahrscheinlich, daß auch die hochschmelzende Diselendilactylsäure die spaltbare Form darstellt.

[1]) Lovén, dies. Journ. [2] 78, 63 (1908).

### Zersetzung der α-Selencyanpropionsäure

Wie oben erwähnt, ist die Selencyanpropionsäure in neutraler Lösung ziemlich beständig. Von Ammoniak wird sie bei Zimmertemperatur nicht angegriffen. Konzentrierte Alkalien zersetzen unter Selenabscheidung; doch ist das Hauptprodukt Diselendilactylsäure. In saurer Lösung dagegen geht die Reaktion



wie es scheint quantitativ. Da diese Reaktion bei der aktiven Selencyanpropionsäure von einer bedeutenden Drehungsänderung begleitet ist, wurde versucht, den Reaktionsverlauf polarimetrisch zu verfolgen. Um dieses streng durchzuführen, muß man die Drehung der optisch reinen Säuren kennen. Die hier mitgeteilten Ergebnisse sind somit als vorläufig zu betrachten.

Für die Versuche diente der von Ramberg und Heuberger[1]) beschriebene Polarimeterthermostat, der sich auch bei wochenlangen Reaktionen gut bewährt hat. Da die Reaktion von Gasentwicklung begleitet ist, wurde eine tubulierte Beobachtungsröhre gebraucht. Um Verdunsten des Wassers zu verhindern, wurde die Fläche der Reaktionslösung im Tubus mit einer 1—2 cm dicken Petroleumschicht bedeckt. Sobald die Gasentwicklung gegen Ende der Reaktion aufgehört hatte, wurde der Tubus verschlossen. Die Temperatur war $25{,}00^{0} \pm 0{,}03$. Sie wurde, wie auch der Nullpunkt des Polarimeters, öfters kontrolliert. Zur Bereitung der Reaktionslösung wurde das aktive Kaliumsalz in einen Meßkolben eingewogen und in etwas Wasser gelöst. Zu der temperierten Lösung wurde eine genau bekannte Menge vorgewärmte Salzsäure gesetzt, und der Kolben bis zur Marke gefüllt. Nach Vermischen wird die Lösung durch ein Glasfilter in die im Thermostaten liegende Röhre hinunterfiltriert. Die erste Ablesung wird einige Minuten nach dem Salzsäurezusatz gemacht; anfangs wird die Drehung

[1]) Svensk Kemisk Tidskrift **40**, 227 (1928); auch Heuberger, Dissertation Upsala 1928.

ein- bis zweimal in der Minute bestimmt. Da die Drehungsänderung von der Größenordnung 0,01° pro Minute ist, kann die Drehung beim Reaktionsbeginn durch Extrapolieren genau bestimmt werden. Die Drehungen sind für die Wellenlänge des Natriumlichtes gemessen. Die Lösung blieb während des ganzen Versuches vollkommen klar und durchsichtig.

Die unten mitgeteilten Tabellen sind abgekürzt, indem nur jede vierte Ablesung mitgenommen ist. Es bedeuten $z$ die Zeit in Minuten, $\alpha$ die Drehungswinkel, [HAc] die anfängliche Konzentration der Selencyanpropionsäure und $k$ die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante, berechnet nach der Formel:

$$k = \frac{1}{z} \log_{10} \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha}$$

Tabelle I

[HCl] = 1,000-n
[HAc] = 0,200-n

| $z$ | $\alpha$ | $k \cdot 10^5$ |
|---|---|---|
| 0 | − 0,165 | — |
| 420 | − 1,27 | 9,31 |
| 880 | − 2,39 | 9,39 |
| 1750 | − 4,20 | 9,37 |
| 2890 | − 6,11 | 9,35 |
| 3625 | − 7,125 | 9,37 |
| 5080 | − 8,695 | 9,35 |
| 7185 | −10,255 | 9,33 |
| 11550 | −11,93 | 9,36 |
| $\infty$ | −12,995 | — |

Tabelle II

[HCl] = 5,45-n
[HAc] = 0,246-n

| $z$ | $\alpha$ | $k \cdot 10^5$ |
|---|---|---|
| 0 | −0,31 | — |
| 280 | −1,395 | 26,0 |
| 340 | −1,835 | 25,9 |
| 590 | −2,28 | 25,7 |
| 770 | −2,875 | 25,6 |
| 1440 | −4,315 | 25,5 |
| 1740 | −4,815 | 25,6 |
| 2000 | −5,16 | 25,5 |
| 3030 | −6,12 | 25,2 |
| $\infty$ | −7,335 | — |

Tabelle III

[HCl] = 8,25-n
[HAc] = 0,200-n

| $z$ | $\alpha$ | $k \cdot 10^5$ | $z$ | $\alpha$ | $k \cdot 10^5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | −0,68 | — | 145 | − 5,335 | 195 |
| 20 | −1,62 | 221 | 215 | − 6,58 | 189 |
| 42 | −2,50 | 214 | 295 | − 7,665 | 187 |
| 70 | −3,445 | 208 | 435 | − 8,905 | 187 |
| 105 | −4,41 | 200 | $\infty$ | −10,37 | — |

In 1-n-Salzsäure folgt die Drehungsänderung genau der monomolekularen Formel. Es wurde eine reichliche Gasentwicklung beobachtet. Das Gas war in Petroleum reichlich löslich. In 5,45-n-Salzsäure ist die Geschwindigkeit bedeutend größer und die Konstante zeigt eine fallende Tendenz. In 8,25-n-Säure endlich ist die Geschwindigkeit außerordentlich gesteigert und die Konstante fällt innerhalb der Serie um etwa 20%. In dieser Lösung wurde fast keine Gasentwicklung beobachtet. Nach Beendigung der Reaktion wurde Ammoniak nachgewiesen. Nach den Angaben der Literatur ist das Cyan in verdünnten Säuren beständig[1]), wird aber von konzentrierter Salzsäure hydrolysiert[2]), was mit meinen Beobachtungen in gutem Einklang steht.

Die wahrscheinlichste Erklärung für den Gang der Konstante ist wohl die, daß die Produkte der Hydrolyse des Cyans einen hemmenden Einfluß auf die Reaktion ausüben. Die Salzsäure wird teilweise durch Ammoniak gebunden und auch eine geringe Änderung der Salzsäurekonzentration muß in diesem Konzentrationsgebiet den Wert der Konstante stark beeinflussen.

Die Reaktion ist somit zweifellos monomolekular. Der im Verhältnis zum $\beta$-Derivat auffallend hohe Schmelzpunkt der $\alpha$-Selencyanpropionsäure könnte darauf deuten, daß die Säure dimer ist, und daß die Reaktion nach der Formel

$$(R \cdot SeCN)_2 = R \cdot Se—Se \cdot R + (CN)_2$$

zu formulieren ist. Ich habe deshalb die Gefrierpunktserniedrigung in Wasser bestimmt.

Gewicht des Wassers 13,55 g

| g | $\Delta T$ | Molekulargewicht |
|---|---|---|
| 0,1569 | −0,137° | 157 |
| 0,3233 | −0,266° | 167 |

Das berechnete Molekulargewicht ist 178,2. In Anbetracht der elektrolytischen Dissoziation ist die Übereinstimmung ziem-

[1]) Zettel, Monatsh. 14, 223 (1893).
[2]) Schmitt, Ber. 1, 66 (1868).

lich gut; zweifellos ist die Säure monomer, und jene Erklärung nicht stichhaltig.

Ich bin geneigt anzunehmen, daß die Reaktion unter vorübergehendem Auftreten freier Radikale in folgenden Stufen stattfindet:

$$R.SeCN = RSe- + (CN)-$$
$$2\,RSe- = RSe-SeR$$
$$2\,(CN)- = (CN)_2$$

Nur die erste Reaktion verläuft mit meßbarer Geschwindigkeit.

Es fragt sich nun, ob die zweite Reaktion umkehrbar ist. Jedenfalls muß eine Radikaldissoziation der Diselenidsäure sehr gering sein und nicht durch das Molekulargewicht nachzuweisen. Die leichte Umlagerung der beiden Formen der Diselenidsäure ineinander muß entweder mit einer Dissoziation zwischen den Selenatomen oder mit einem Konfigurationswechsel beim asymmetrischen Kohlenstoff verbunden sein. Die letzte Erklärung ist weniger wahrscheinlich, zumal da bei den stereoisomeren Selendilactylsäuren, die von Coos[1]) dargestellt sind, keine Umlagerung beobachtet wurde. Es verdient auch bemerkt zu werden, daß die Lösungen der Diselendilactylsäuren beim Erwärmen eine auffallende, reversible Farbenvertiefung zeigen.

Upsala, November 1928.

[1]) Ber. 35, 4109 (1902).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

# Versuche zur Darstellung von Molekülverbindungen aromatischer Jodide

Von **Paul Pfeiffer, Helmut Schmitz** und **Toshi Inoue**

Mit 9 Figuren

(Eingegangen am 13. Dezember 1928)

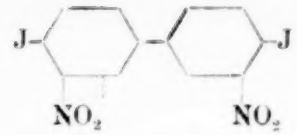
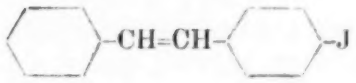
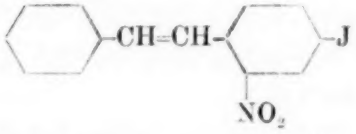
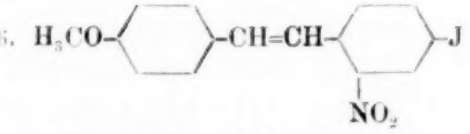
Bekanntlich lassen sich die aromatischen Jodide leicht in Jodidchloride und Jodosoverbindungen mit dreiwertigem, und in Jodoverbindungen mit fünfwertigem Jod überführen. Es interessierte uns daher die Frage, ob diese Jodide auch die Fähigkeit besitzen, Molekülverbindungen zu geben, ob also in diesem Gebiete enge Beziehungen zwischen Haupt- und Nebenvalenzkräften herrschen.

Zur Untersuchung kamen vor allen Jodbenzol, p-Jodbiphenyl und p,p'-Dijodbiphenyl; außerdem wurden noch einige Versuche mit den folgenden, bisher unbekannten Jodiden ausgeführt:

1. gelbe Blättchen Schmp. 109—110° [1])

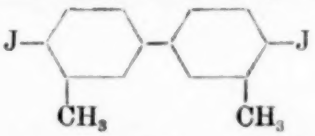
2. orangestichig, gelbe Nädelchen „ 181,5—183°

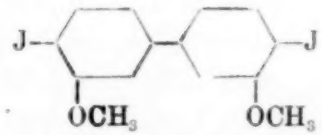
[1]) Von Stollé [Ber. 21, 1099 (1888)] schon in nicht ganz reinem Zustande erhalten; er gibt den Schmelzpunkt zu 99—100° an. Die Schmelzpunkte der entsprechenden Chlor- und Bromverbindung fanden wir ebenfalls höher als Stollé (vgl. den experimentellen Teil). Analysendaten liegen von Stollé nicht vor.

| | | | Schmp. |
|---|---|---|---|
| 3. |  | grünstichig, gelbe Nädelchen | 246—247° |
| 4. |  | schillernde Blättchen | 152° |
| 5. |  | grünstichig, gelbe Nadeln | 110° |
| 6. |  | goldgelbe Blättchen | 100—100,5° |

Sie ließen sich leicht aus den entsprechenden Aminen durch Diazotieren und Behandeln der Diazolösungen mit Jodkalium erhalten. Nur sind die Ausbeuten oft recht schlecht. An jodierten Stilbenen ist in der Literatur bisher nur p,p'-Dijodstilben beschrieben.

Unsere ersten Versuche zur Darstellung von Molekülverbindungen aromatischer Jodide verliefen vielversprechend. 4-Jodbiphenyl, 4,4'-Dijodbiphenyl und 4,4'-Dijodbitolyl gaben mit Zinntetrachlorid und Antimontrichlorid, gleichgültig ob ein indifferentes Lösungsmittel wie Benzol und Chloroform hinzugefügt wurde oder nicht, schöne, bordeauxrote bis tief blaue Färbungen, die allmählich abblaßten. Immerhin war auffällig, daß im Gegensatz zum Verhalten der Dimethylverbindung I die Dimethoxyverbindung II

I. 

II. 

unter den gleichen Bedingungen nur gelbe bis hellbraune Färbungen zeigte.

Wiederholtes Umkrystallisieren der Jodide aus den verschiedensten Lösungsmitteln brachte die Halochromieerscheinungen nicht zum Verschwinden. Erst als die an sich schon farblosen Verbindungen Jodbiphenyl und Dijodbiphenyl und das gelbe Dijodbitolyl bei Gegenwart von Tierkohle umkrystallisiert wurden, wobei sich die Schmelzpunkte nicht änderten,

wurden mit Zinntetrachlorid und Antimontrichlorid keine Färbungen mehr erhalten.

Die reinen Jodverbindungen der Biphenylreihe zeigen also keine Halochromieerscheinungen. Das gleiche gilt für die jodierten Stilbene, denn die geringfügigen Färbungen, die hier mit Zinntetrachlorid auftreten, werden schon mit Stilben erhalten. Die Chloroformlösung von 4-Jodstilben wird durch Zinntetrachlorid blaßgrün gefärbt, die von Stilben durch das gleiche Reagens grünstichig gelb usw.

Auch gegen Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid und Silbernitrat sind die aromatischen Jodide völlig indifferent. Löst man die drei Salze in heißem Jodbenzol — die Quecksilbersalze sind leicht löslich, Silbernitrat löst sich nur schwer — und läßt dann erkalten, so krystallisieren sie wieder unverändert aus. Gibt man zu den Lösungen dieser Salze in Alkohol oder Aceton Jodbiphenyl oder Dijodbiphenyl, so scheidet sich beim Verdunsten je nach den angewandten Mengenverhältnissen zuerst das reine Metallsalz oder aber die reine Jodverbindung ab. Eine Molekülverbindung wurde nie beobachtet.

Wir haben dann das Verhalten der aromatischen Jodide gegen organische, sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen studiert. Nachdem uns einige Vorversuche gezeigt hatten, daß unser Dimethoxy-dijodbiphenyl beim Zusammenschmelzen mit Anilin, Dimethylanilin, Phenol, Anisol, p-Methoxychalkon usw. keine wesentlichen Farbreaktionen gibt, und daß die beiden Ketone: Benzal-cinnamyliden-aceton und p-Dimethylaminobenzal-acetophenon aus ihren Lösungen in Jodbenzol wieder unverändert auskrystallisieren, nahmen wir eine Reihe von Auftau–Schmelzdiagrammen nach dem eleganten Verfahren von H. Rheinboldt auf, um so möglichst einwandfreie Resultate zu erhalten. Als jodhaltige Komponente wählten wir stets p-Jodbiphenyl, als zweite Komponente ein Keton, ein Säureamid, ein Phenol, einen Alkohol, ein Amin und einen Nitrokörper.

Das Ergebnis der Untersuchung war im wesentlichen wieder ein negatives. p-Jodbiphenyl vermag sich weder mit den beiden Ketonen: Piperonalacetophenon und Dipiperonalaceton, noch mit Sarkosinanhydrid, $\alpha$-Naphthol und Menthol

zu vereinigen, auch nicht mit den stickstoffhaltigen Verbindungen: α-Naphthylamin und s-Trinitrobenzol. Die Schmelzkurven bestehen jedesmal aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt schneiden, die Auftaukurven sind immer horizontale Gerade, die durch den eutektischen Punkt gehen, alles Kennzeichen für das Vorliegen reiner Konglomeratsysteme.

Nur mit Dianisalaceton gibt Jodbiphenyl eine allerdings sehr leicht zersetzliche Molekülverbindung, die durch einen schwachen, aber einwandfrei nachweisbaren Knick auf dem einen Ast der Schmelzkurve und durch die Form der Auftaukurve gekennzeichnet ist. Obgleich sich nun Biphenyl selbst nicht mit Dianisalaceton vereinigt (vgl. das betreffende Kurvenbild), so wäre es u. E. doch verfehlt, aus solch einem vereinzelten Fall den Schluß zu ziehen, daß wir es hier mit einer Restaffinitätsabsättigung am Jodatom zu tun haben. Die Möglichkeit besteht natürlich, ein Beweis liegt aber nicht vor.

Nach alledem müssen wir aus unserer Untersuchung den Schluß ziehen, daß die aromatischen Jodide an ihren Jodatomen keine oder nur sehr schwache Restaffinitätsbeträge besitzen, obgleich sie doch eine ausgesprochene Tendenz haben, in Jodidchloride, Jodoso- und Jodoverbindungen überzugehen, also Hauptvalenzkräfte zu betätigen. Bei den aliphatischen Jodiden, deren Jodidchloride ja äußerst unbeständig sind, lassen sich in Spezialfällen wenigstens Restaffinitäten nachweisen. So beschreiben Scholl und Steinkopf[1]) die Silbernitratverbindung des Methylenjodids: $CH_2J_2, AgNO_3$, geben aber gleichzeitig an, daß Methyljodid, Äthyljodid, Jodoform usw. indifferent gegen Silbernitrat sind.

---

## Versuchsteil

### a) Jodbiphenyle und Jodstilbene (Schmitz)

#### 1. 4-Jodbiphenyl

Dargestellt nach Schlenk[2]) aus p-Aminobiphenyl durch Diazotieren und Behandeln der wäßrigen Lösung der Diazoverbindung mit Jodkalium. Farblose Blättchen vom Schmp. 112°.

[1]) Ber. **39**, 4393 (1906).
[2]) Ann. Chem. **368**, 303 (1909).

Leitet man in die Chloroformlösung des Jodbiphenyls unter Kühlung mit Eiswasser trockenes Chlor ein, so scheiden sich bald die Krystalle des Jodidchlorids aus. An der Luft getrocknet: Feine, gelbe Nädelchen, die bei 102° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 72% der Theorie. Auf Zusatz von schwefliger Säure zur alkoholischen Lösung des Jodidchlorids wird Jodbiphenyl zurückgebildet.

0,1543 g gaben 0,2306 g AgCl + AgJ.

| Berechnet für $C_{12}H_9Cl_2J$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Cl + J | 56,40 | 56,75 % |

Beim Verreiben mit verdünnter Natronlauge geht das Jodidchlorid in die entsprechende Jodosoverbindung über: Schwach gelblich gefärbtes Pulver, das unscharf zwischen 225—230° schmilzt. Sie läßt sich nicht in reinem Zustande erhalten; der Sauerstoffgehalt beträgt nur 3,6%, während sich für die Formel $C_{12}H_9JO$ 5,4% berechnen.[1])

### 2. 3,3′-Dimethyl-4,4′-dijodbiphenyl

Diese Jodverbindung ist bereits von E. Stollé[2]) beschrieben worden. Stollé gibt den Schmelzpunkt der über die Diazoverbindung des o-Tolidins dargestellten Verbindung zu 99—100° an. Wir fanden für unser aus Eisessig oder Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiertes Produkt (gelbe Blättchen) den höheren Schmp. 109—110°.

4,249 mg gaben 2,478 mg J.

| Berechnet für $C_{14}H_{12}J_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| J | 58,49 | 58,32 % |

Für die entsprechende Chlor- und die entsprechende Bromverbindung haben wir ebenfalls höhere Schmelzpunkte als Stollé gefunden.

Die Chlorverbindung bildet nach uns farblose Blättchen vom Schmp. 58—58,5° (nach Stollé Schmp. 51°).

8,550 mg gaben 9,560 mg AgCl.
5,675 mg „ 6,433 mg AgCl.

| Berechnet für $C_{14}H_{12}Cl_2$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| Cl | 28,25 | 27,66 | 28,04 % |

[1]) Vgl. auch die Angaben von Willgerodt, Über die Zusammensetzung der Jodosoverbindung des p,p′-Dijodbiphenyls [Ber. 42, 3826 (1909)]. [2]) Ber. 21, 1099 (1888).

Die Bromverbindung krystallisiert aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in gelblichen Blättchen vom Schmp. 71°. Nach Stollé liegt der Schmelzpunkt bei 58—59°.

4,140 mg gaben 1,910 mg Br.

| Berechnet für $C_{14}H_{12}Br_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Br | 47,02 | 46,12 % |

Stollé gibt für die halogenisierten Ditolyle keine Analysenresultate an.

Das Jodidchlorid des Dijodbitolyls bildet ein gelbes Pulver, das bei 101—102° unter Zersetzung schmilzt.

4,285 mg gaben 2,929 mg Cl + J.

| Berechnet für $C_{14}H_{12}Cl_4J_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Cl + J | 68,72 | 68,35 % |

### 3. 3,3′-Dimethoxy-4,4′-dijodbiphenyl

Man schlämmt 5 g o-Dianisidin in 20 ccm konzentrierter Salzsäure auf, gibt Eis hinzu und diazotiert bis zum Auftreten der Jodkalium-Stärkereaktion. Dann trägt man 10 g Jodkalium ein und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Nach Zusatz von schwefliger Säure macht man das Reaktionsgemisch alkalisch, nutscht den Niederschlag ab und krystallisiert ihn unter Zusatz von Tierkohle aus Eisessig um. Orangestichig gelbe Nädelchen vom Schmp. 181,5—183°. Gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Ausbeute 67% der Theorie.

4,012 mg gaben 2,151 mg J.

| Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2J_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| J | 54,47 | 53,62 % |

Das Jodidchlorid der Reihe ist ein grünstichig gelbes Pulver, das bei 109—110° unter Zersetzung schmilzt.

4,214 mg (an der Luft getrocknet) gaben 2,795 mg Cl + J.

| Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2Cl_4J_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Cl + J | 65,11 | 66,32 % |

### 4. 3,3′-Dinitro-4,4′-dijodbiphenyl.

Als Ausgangsmaterial diente Dinitrobenzidin, dargestellt aus Benzidin über Diacetylbenzidin und Dinitrodiacetylbenzidin.

Aus Alkohol krystallisiert: Rote Blättchen vom Schmp. 218° bis 221°.[1]) Überführung in die Dijodverbindung nach Vorschrift 3. Aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Grünstichig gelbe Nädelchen vom Schmp. 246—247°. Schwer löslich in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Äther, Benzol und Ligroin.

4,399 mg gaben 2,200 mg J.

| Berechnet für $C_{12}H_8O_1N_2J_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| J | 51,19 | 50,01 % |

### 5. 4-Jodstilben

Darstellung des 4-Aminostilbens nach Pfeiffer und Sergiewskaia.[2]) Aus Alkohol: Schwach gelbgefärbte Nadeln vom Schmp. 151—152°.

Man löst 0,9 g Aminostilben unter Erwärmen in 96 proz. Alkohol, versetzt die Lösung mit verdünnter Salzsäure, saugt das salzsaure Salz des Amins ab, schlämmt es in verdünnter Salzsäure auf und diazotiert. Dann gibt man zur Diazolösung 2 g Jodkalium und erwärmt das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Umkrystallisieren des rohen Jodstilbens aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle. Schillernde, farblose Blättchen vom Schmp. 152°; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin, schwerer löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Die Mischprobe von Aminostilben und Jodstilben (die beiden Verbindungen haben fast den gleichen Schmelzpunkt) zeigt starke Depression. Ausbeute 60% der Theorie.

4,020 mg gaben 1,628 mg J.

| Berechnet für $C_{14}H_{11}J$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| J | 41,47 | 40,50% |

### 6. 2-Nitro-4-jodstilben

Darstellung des 2-Nitro-4-aminostilbens nach Thiele und Escales.[3]) Dunkel-granatrote Krystalle vom Schmp. 109—110°.

Man schlämmt 1 g Nitro-aminostilben in 25prozent. Salzsäure auf und diazotiert unter Eiskühlung. Dann gießt man

[1]) E. v. Bandrowski, Monatsh. 8, 472 (1887).
[2]) Ber. 44, 1109 (1911).
[3]) Ber. 34, 2843 (1901).

die klare, braungefärbte Flüssigkeit in eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 10 g Jodkalium, überläßt das Gemisch einige Stunden sich selbst und beendet die Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad. Es scheidet sich eine dunkelgefärbte, jodhaltige Masse aus, die abgesaugt und in Eisessig unter Zusatz von Tierkohle gelöst wird. Das Filtrat wird mit Wasser und dann mit einer konzentrierten Lösung von Natriumthiosulfat versetzt und tüchtig durchgeschüttelt, worauf der zunächst dunkelbraun gefärbte, flockige Niederschlag allmählich eine gelbe Farbe annimmt. Umkristallisieren des gelben Produktes aus Eisessig. Grünstichig gelbe Nadeln vom Schmp. 110°, die gut löslich in Chloroform und Benzol sind. Die Ausbeute ist sehr schlecht, sie beträgt nur 14% der Theorie.

3,678 mg gaben 1,326 mg J.

| Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2NJ$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| J | 36,16 | 36,05% |

### 7. 2-Nitro-4-jod-4'-methoxystilben

Darstellung von 2-Nitro-4-amino-4'-methoxystilben nach Pfeiffer.[1]) Bordeauxrote Nadeln (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 153°.

Man diazotiert eine Aufschlämmung von 2 g Nitro-aminomethoxystilben in 25 prozent. Salzsäure, filtriert und gießt in eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 15 g Jodkalium. Dann läßt man einige Stunden stehen, erwärmt 15 Minuten auf dem Wasserbad, nutscht die dunkelgefärbte, jodhaltige Masse ab, rührt mit kaltem Chloroform an, läßt eine Stunde stehen, filtriert und wäscht den Rückstand mit etwas Chloroform aus. Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Goldgelbe Blättchen vom Schmp. 100—100,5°. Gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Ligroin. Ausbeute nur 18% der Theorie.

3,031 mg gaben 0,984 mg J.

| Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2NJ$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| J | 33,31 | 32,47% |

[1]) Ber. **48**, 1805 (1915).

### b) Bestimmung der Auftau–Schmelzkurven (Inoue)

#### 1. Jodbiphenyl + Piperonal-acetophenon

p-Jodbiphenyl wurde aus p-Aminobiphenyl durch Diazotieren und Behandeln der Diazoniumsalzlösung mit Jodkalium erhalten[1]): Farblose, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 112°. Das reine Piperonal-acetophenon bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 121°. Die Komponentengemische wurden sorgfältig durchgeschmolzen und dann gut pulverisiert.

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild I).

| Gewichtsprozente Jodbiphenyl: | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 90 | 100 |
| **Auftaupunkte:** | | | | | | | | | | | |
| 120 | 90 | 89 | 89 | 89 | 89 | 88 | 88,5 | 88,5 | 89 | 89 | 111 |
| **Schmelzpunkte:** | | | | | | | | | | | |
| 122 | 114 | 111 | 106 | 102 | 95 | 93 | 93 | 97,5 | 103 | 106 | 112 |

Die nach diesen Daten gezeichnete Schmelzkurve zeigt weder ein Temperaturmaximum noch einen Knick auf einem der beiden Äste. Es existieren also im untersuchten Temperaturbereich keine Verbindungen zwischen Jodbiphenyl und Piperonal-acetophenon.

#### 2. Jodbiphenyl + Dianisalaceton

Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert bildet Dianisalaceton gelbe, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 128°.

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild II).

| Gewichtsprozente Jodbiphenyl: | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 10 | 20 | 30 | 32 | 35 | 38 | 40 | 42 | 45 | 50 | 55 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| **Auftaupunkte:** | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 126 | 109 | 97 | 97 | 97 | 92 | 92 | 92 | 91 | 92 | 91,5 | 92 | 92 | 91 | 92 | 92 | 111 |
| **Schmelzpunkte:** | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 128 | 125 | 121 | 115,5 | 114 | 112 | 110 | 108 | 106,5 | 104 | 101 | 98,5 | 97 | | | | |
| | | | | | 95 | 101,5 | 107 | 112 | | | | | | | | |

Nach dem Verlauf der Auftaulinie und der Form der Schmelzkurve (sie zeigt auf dem rechten Ast einen Knick)

[1]) Ullmann u. Meyer, Ann. Chem. **332**, 52 (1904).

geben Jodbiphenyl und Dianisalaceton eine unter Zersetzung schmelzende Molekülverbindung im Molekularverhältnis 1:2 (Jodbiphenyl: Dianisalaceton) miteinander.

### 3. Biphenyl + Dianisalaceton

Schmelzpunkt des angewandten Biphenyls 70°. Da Biphenyl leicht sublimiert, so wurden die Gemische nicht durchgeschmolzen; die Komponenten wurden durch Verreiben gut miteinander gemischt.

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild III).

| Gewichtsprozente Biphenyl: | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 85 | 90 | 100 |
| **Auftaupunkte:** | | | | | | | | | | | |
| 126 | 62,5 | 62 | 62 | 62 | 62 | 62 | 62 | 62 | 61,5 | 62 | 69 |
| **Schmelzpunkte:** | | | | | | | | | | | |
| 128 | 121 | 113,5 | 107 | 100 | 92 | 84 | 75 | 65 | 65 | 67 | 70 |

Nach diesen Daten existiert im untersuchten Temperaturgebiet keine Verbindung zwischen Biphenyl und Dianisalaceton.

### 4. Jodbiphenyl + Dipiperonalaceton

Darstellung des Dipiperonalaceton durch Kondensation von Piperonal mit Aceton unter Zusatz von Natronlauge. Feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 185°. Die Komponentengemische wurden im allgemeinen vor den Versuchen nicht durchgeschmolzen.

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild IV).

| Gewichtsprozente Jodbiphenyl: | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 85 | 90 | 92 | 95 | 100 |
| **Auftaupunkte:** | | | | | | | | | | | | | |
| 183,5 | 109 | 108 | 108 | 109 | 108 | 108,5 | 109 | 109 | 108 | 109 | 108 | 108 | 111 |
| **Schmelzpunkte:** | | | | | | | | | | | | | |
| 185 | 184 | 180 | 177 | 174 | 168 | 160,5 | 155 | 143,5 | 135 | 129 | 124 | 111,5 | 112 |

Die Schmelzkurve besitzt weder einen Knick auf einem der beiden Äste noch ein Temperaturmaximum. Es läßt sich also keine Verbindung zwischen den beiden Komponenten nachweisen.

### 5. Jodbiphenyl + Sarkosinanhydrid

Das reine, aus Äther umkrystallisierte Sarkosinanhydrid bildet farblose Krystalle vom Schmp. 146°.

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild V).

| Gewichtsprozente Jodbiphenyl: | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 20 | 40 | 50 | 60 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 |
| **Auftaupunkte:** | | | | | | | | | | | |
| 145 | 100,5 | 100,5 | 100,5 | 100,5 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100,5 | 100,5 | 111 |
| **Schmelzpunkte:** | | | | | | | | | | | |
| 146 | 140 | 134 | 129 | 123 | 116,5 | 113 | 109 | 102 | 105 | 108 | 112 |

Nach diesen Daten läßt sich keine Verbindung zwischen Jodbiphenyl und Sarkosinanhydrid nachweisen.

### 6. Jodbiphenyl + α-Naphthol

Das zweimal aus Wasser umkrystallisierte α-Naphthol bildete fast farblose Nadeln vom Schmp. 96°.

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild VI).

| Gewichtsprozente Jodbiphenyl: | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| **Auftaupunkte.** | | | | | | | | | | |
| 94 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 | 111 |
| **Schmelzpunkte:** | | | | | | | | | | |
| 96 | 92,5 | 89 | 86 | 82,5 | 78 | 75,5 | 84 | 93,5 | 102 | 112 |

Nach diesen Daten existiert in dem untersuchten Temperaturbereich keine Verbindung zwischen Jodbiphenyl und α-Naphthol.

### 7. Jodbiphenyl + Menthol

Das angewandte Menthol bildete eine farblose Kristallmasse vom Schmp. 43°. Vor den Versuchen wurden die Komponentengemische gut verrieben, aber nicht durchgeschmolzen.

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild VII).

| Gewichtsprozente Jodbiphenyl: | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| **Auftaupunkte:** | | | | | | | | | | | |
| 40 | 38 | 38 | 38 | 38 | 38 | 38 | 38 | 38 | 38 | 38 | 111 |
| **Schmelzpunkte:** | | | | | | | | | | | |
| 43 | 41,5 | 55 | 68 | 76 | 80,5 | 87 | 91 | 96 | 101 | 104,5 | 112 |

Es läßt sich nach diesen Daten keine Verbindung zwischen den Komponenten nachweisen.

### 8. Jodbiphenyl + α-Naphthylamin

Das käufliche α-Naphthylamin wurde zweimal aus einem Gemisch von Ligroin und Petroläther umkrystallisiert. Schwach rosa gefärbte Nadeln vom Schmp. 50°. Die Komponenten wurden gut miteinander verrieben.

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild VIII).

| Gewichtsprozente Jodbiphenyl: | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| **Auftaupunkte:** | | | | | | | | | | |
| 48 | 36,5 | 36,5 | 36,5 | 36,5 | 36,5 | 36,5 | 36,5 | 36,5 | 36,5 | 111 |
| **Schmelzpunkte:** | | | | | | | | | | |
| 50 | 47 | 43 | 42,5 | 54 | 63,5 | 74 | 84 | 94 | 103 | 112 |

Es läßt sich auch in diesem Fall keine Verbindung zwischen den Komponenten nachweisen.

### 9. Jodbiphenyl + s-Trinitrobenzol

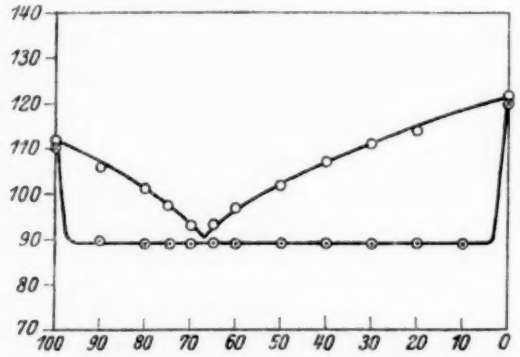
Käufliches Trinitrobenzol wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 122°.

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild IX).

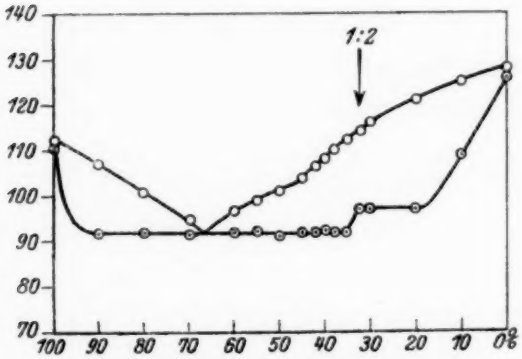
| Gewichtsprozente Jodbiphenyl: | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| **Auftaupunkte:** | | | | | | | | | | |
| 120 | 88,5 | 88,5 | 88,5 | 88,5 | 88,5 | 88,5 | 88,5 | 88,5 | 88,5 | 111 |
| **Schmelzpunkte:** | | | | | | | | | | |
| 122 | 118 | 112,5 | 107,5 | 102 | 97,5 | 92 | 95 | 100,5 | 107 | 112 |

Nach diesen Daten existiert in dem untersuchten Temperaturbereich keine Verbindung zwischen Jodbiphenyl und s-Trinitrobenzol.

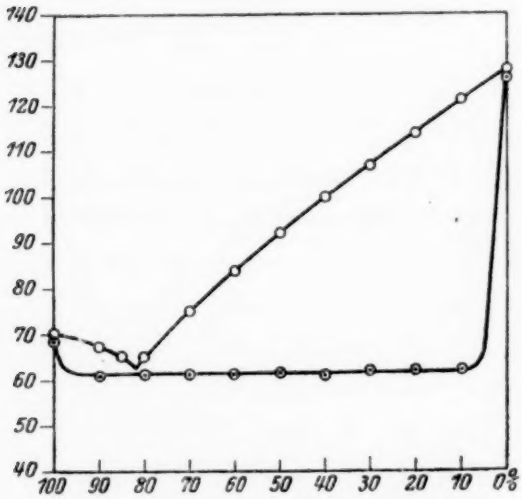
**Kurventafeln.** Die auf der Abszissenachse angegebenen Prozentzahlen sind Gewichtsprozente. Sie beziehen sich auf p-Jodbiphenyl bzw. Biphenyl.



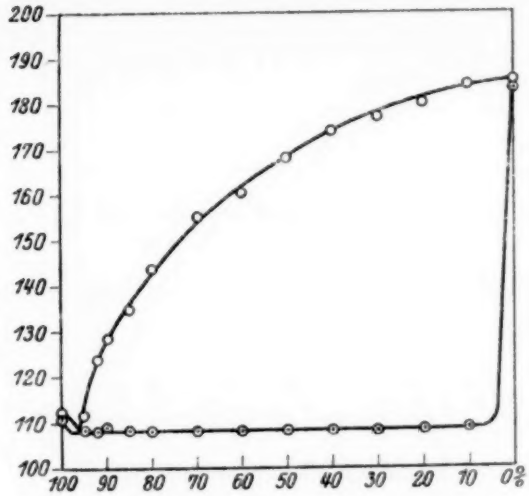

I. Jodbiphenyl + Piperonalacetophenon



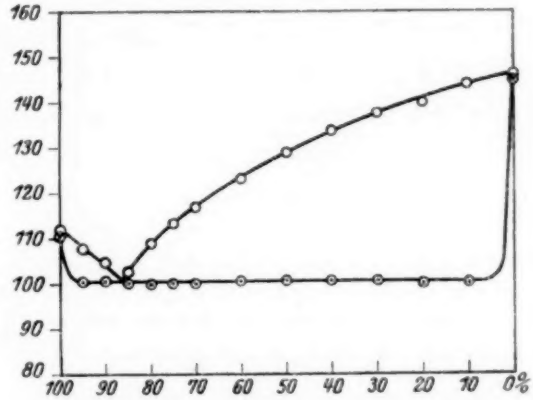

II. Jodbiphenyl + Dianisalaceton



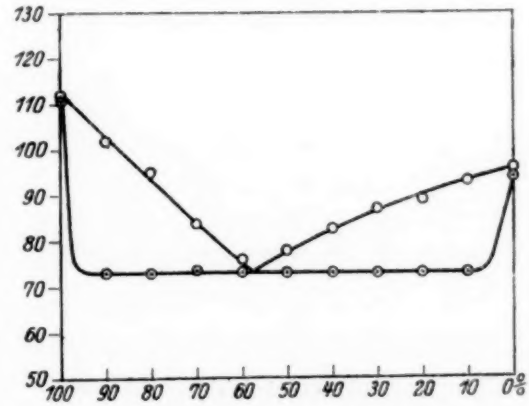

III. Biphenyl + Dianisalaceton



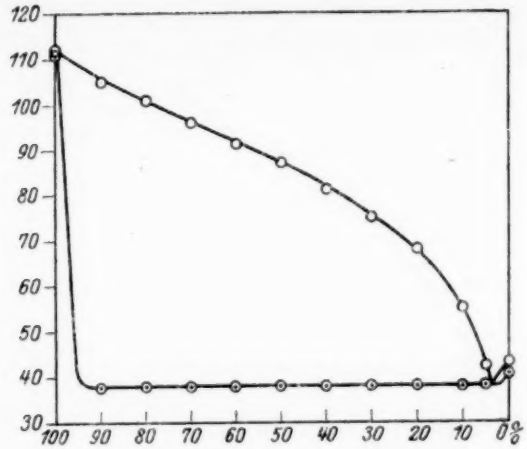

IV. Jodbiphenyl + Dipiperonalaceton



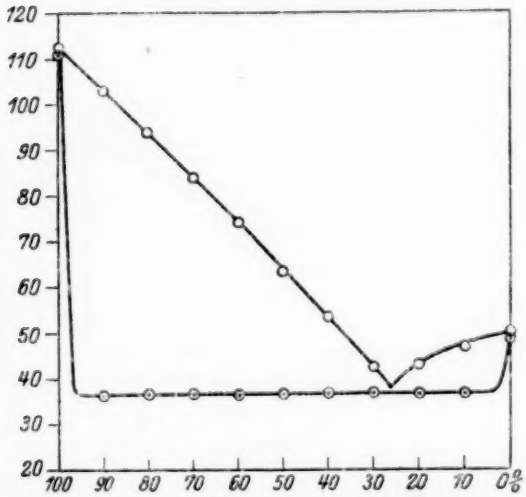

V. Jodbiphenyl + Sarkosinanhydrid



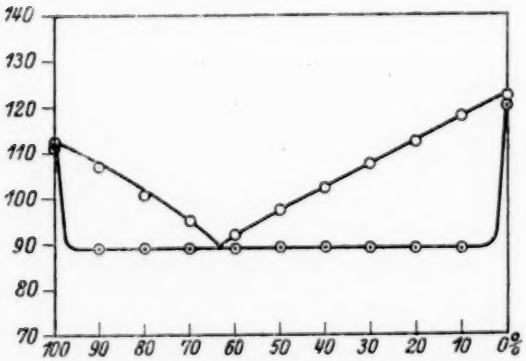

VI. Jodbiphenyl + α-Naphthol




VII. Jodbiphenyl + Menthol




VIII. Jodbiphenyl + α-Naphthylamin




IX. Jodbiphenyl + s-Trinitrobenzol

Bonn, Dezember 1928.

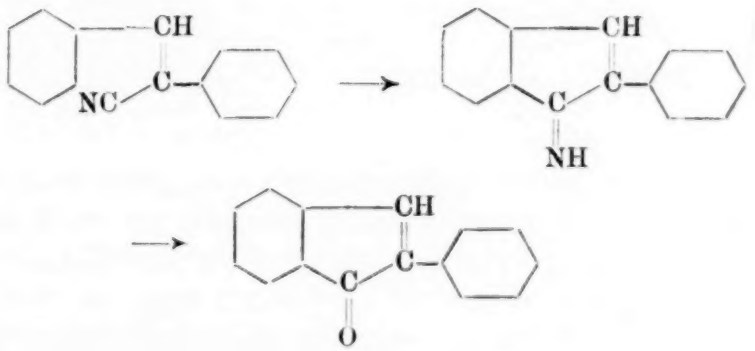
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

# Synthese von Phenylindonen aus Nitrilen der Zimtsäurereihe

Von **P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler** und **H. Rüping**

(Eingegangen am 13. Dezember 1928)

Im Anschluß an die eingehende Untersuchung der Veresterung cis-trans-isomerer $\alpha$-Phenylzimtsäurenitrile mit Methyl- bzw. Äthylalkohol und Chlorwasserstoff durch Pfeiffer, Engelhardt und Alfuss[1]) haben wir das Verhalten der Phenylzimtsäurenitrile gegen konzentrierte Schwefelsäure näher studiert. Wir fanden, daß in bestimmten Fällen, gemäß dem Schema:

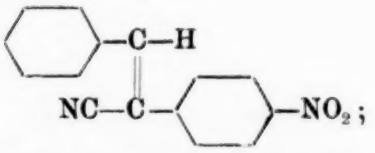



Phenylindonderivate entstehen, wobei als Zwischenstufe wahrscheinlich Indonimine auftreten.

Dieses allgemeine Bildungsschema der Phenylindone läßt voraussehen, daß vor allem die cis-Formen der $\alpha$-Phenylzimtsäurenitrile (cis-Stellung von Phenyl- und Cyanrest) leicht Indonverbindungen geben werden. Das ist in der Tat der Fall.

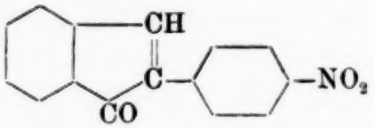
[1]) Ann. Chem. **467**, 158 (1928).

Zu den cis-Verbindungen der $\alpha$-Phenylzimtsäurenitrile gehört z. B. das 4'-Nitro-$\alpha$-phenylzimtsäurenitril vom Schmelzpunkt 175—176°:

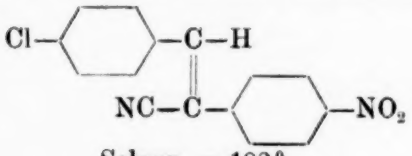


denn es läßt sich mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff nicht verestern, ein eindeutiges Kennzeichen dafür, daß in dieser Verbindung Phenyl- und Cyanrest in cis-Stellung zueinander stehen (vgl. die oben erwähnte Arbeit von P. Pfeiffer und seinen Mitarbeitern).

Erwärmt man nun dieses Nitril mit konzentrierter Schwefelsäure und gießt dann in Wasser, so scheidet sich das aus Eisessig in roten Nadeln vom Schmp. 154° krystallisierende Nitrophenylindon:

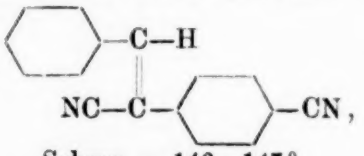


als rotes Pulver ab. Ebenso lassen sich die beiden Nitrile:



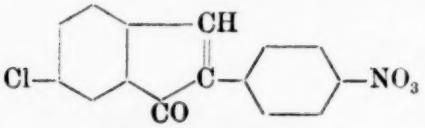
Schmp. = 182°

und



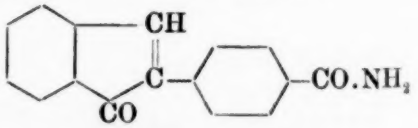
Schmp. = 146—147°

die wegen der Nichtesterifizierbarkeit des $\mu$-Cyanrestes mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff ebenfalls zur cis-Reihe gehören, mit konzentrierter Schwefelsäure in rote Indone:



Schmp. = 195°

und

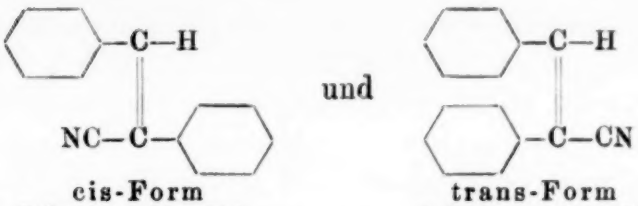


Schmp. = 198°

überführen, wobei im letzteren Falle gleichzeitig eine Säureamidbildung einsetzt.

Es war nun von Interesse, ein Paar stereoisomerer Nitrile[1]):

[1]) Über ihre Darstellung vgl. P. Pfeiffer, J. Engelhardt und W. Alfuss, a. a. O.

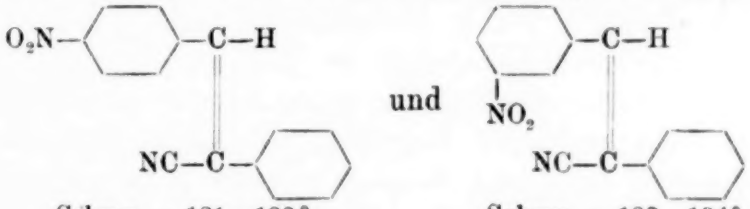



cis-Form Schmp. = 85—86° trans-Form Schmp. = 49—51°

auf ihre Indonbildung hin zu prüfen. Erwärmt man das cis-Nitril nur kurze Zeit auf dem Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine tiefviolette Lösung, aus der mit Wasser ein orangerotes Indon ausfällt[1]); das isomere trans-Nitril aber wird durch Schwefelsäure in der gleichen Zeit nicht in ein Indon verwandelt. Die Schwefelsäurelösung färbt sich nur goldgelb und gibt mit Wasser eine hellgelbe krystallinische Fällung.

Die Phenylindonbildung aus Phenylzimtsäurenitrilen ist also ein sterisch ganz eindeutiger Vorgang, der, ähnlich wie die Indonringbildung aus substituierten Zimtsäuren mit Phosphorpentoxyd, zu Konfigurationsbestimmungen verwandt werden kann. Voraussetzung ist aber dabei, daß die Reaktion positiv ausfällt, da das Ausbleiben des Ringschlusses auch strukturchemisch bedingt sein kann.

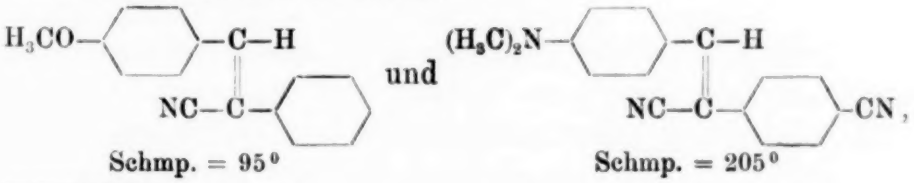
So lassen sich die beiden nitrierten Phenylzimtsäurenitrile:




Schmp. = 121—122° Schmp. = 133—134°,

obgleich sie ihrer Entstehung nach ganz sicher der cis-Reihe angehören, ebensowenig mit Schwefelsäure in Indone überführen, wie die zugehörigen trans-Formen.

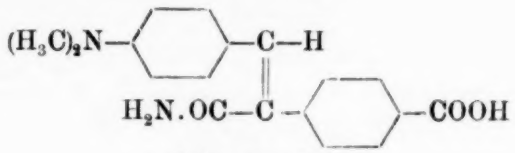
Bei den beiden cis-Nitrilen:




Schmp. = 95° Schmp. = 205°

[1]) Es wurde nicht näher untersucht, da neben der Indonringbildung Sulfurierung erfolgt.

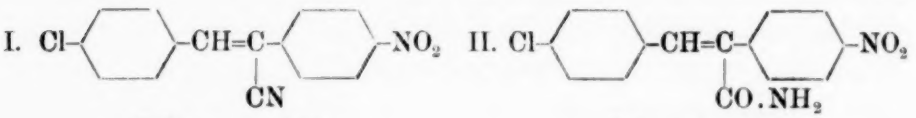
deren Konfiguration eindeutig aus ihrem Verhalten gegen Methylalkohol und Chlorwasserstoff folgt — die erstere Verbindung wird überhaupt nicht angegriffen, die letztere nur in bezug auf die p-ständige Cyangruppe —, haben wir ebenfalls keinen Indonringschluß mit Schwefelsäure nachweisen können. Das Dinitril geht mit Schwefelsäure in ein Diamid über, welches beim Verseifen mit Kalilauge die Amidsäure:



Schmp. = 264°

gibt, die wir durch ihr Bariumsalz, ihren Methylester und ihren Äthylester näher charakterisiert haben.

Eine solche Säureamidbildung haben wir auch beim Nitril (I):



Schmp. = 182° Schmp. = 230°

nachweisen können. Außer dem Säureamid (II) entsteht in diesem Falle aber auch das zugehörige Indonderivat, dessen Bildung wir schon weiter oben besprochen haben.

Zusammenfassend können wir sagen, daß der Indonringschluß dann besonders leicht erfolgt, wenn der Phenylkern, in den die Cyangruppe eingreifen soll, nicht substituiert ist. Befindet sich in diesem Ring in p-Stellung zur Äthylenlücke eine Methoxygruppe, eine Dimethylaminogruppe oder auch eine Nitrogruppe, so bleibt unter den von uns angewandten Bedingungen die Indonringbildung aus. Ist die p-Stellung durch ein Chloratom besetzt, so tritt der Indonringschluß zwar noch ein, er erfolgt aber mit merklich geringerer Geschwindigkeit.

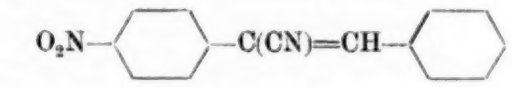
Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß unsere Darstellungsweise phenylierter Indone der Houben-Höschschen Synthese offener aromatischer Ketone aus Nitrilen und Benzolderivaten mit Chlorwasserstoff an die Seite zu stellen ist.

## Versuchsteil

### a) Versuche von H. Rüping

#### 1. 4'-Nitro-2-phenylindon

Als Ausgangsmaterial diente das Nitril:



welches nach P. Remse[1]) dargestellt wurde. Gelbe Nadeln vom Schmp. 175—176°.

Erwärmt man 1 g Nitril mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so geht die Substanz mit carminroter Farbe in Lösung. Nach etwa $^1/_2$ stündiger Versuchsdauer läßt man erkalten und gießt die Flüssigkeit in viel Wasser. Es fällt ein rotbrauner, flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Schmelzpunkt des Rohproduktes 142—145°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man schöne, rote Nädelchen vom Schmp. 156—157°. Ausbeute an reiner Verbindung 0,4 g. Sehr leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Äther, Alkohol und Eisessig; konzentrierte Schwefelsäure löst mit tief braunroter Farbe.

4,981 mg gaben 13,210 mg $CO_2$ und 1,68 mg $H_2O$.
7,566 mg „ 0,374 ccm N bei 23° und 764,5 mm.

| Berechnet für $C_{15}H_9O_3N$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 71,72 | 72,33 % |
| H | 3,60 | 3,77 „ |
| N | 5,58 | 5,73 „ |

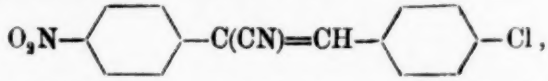
Versuch zur Veresterung des Nitrils. 0,2 g Nitril wurden in 20 ccm absolutem Methylalkohol aufgeschlämmt; dann wurde in das Gemisch auf dem Wasserbade 3 Stunden lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Beim Aufarbeiten des über Nacht verschlossen aufbewahrten Reaktionsgemisches resultierte in einer Ausbeute von 0,2 g unverändertes Nitril vom Schmp. 176°; Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial keine Depression.

---

[1]) Ber. **23**, 3133 (1890).

### 2. 4′-Nitro-5-chlor-2-phenylindon

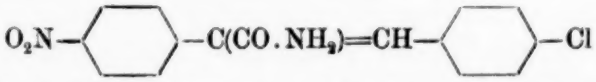
Ausgangsmaterial ist das Nitril:



welches sich leicht nach v. Walther und W. Raetze[1]) darstellen läßt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 182°.

Man erhitzt 1 g Nitril 3 Stunden lang auf dem Wasserbade mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Das Nitril geht bald in Lösung, die sich über gelbbraun allmählich braunrot färbt. Trägt man die erkaltete Lösung in viel Wasser ein, so fällt ein gelb-orange gefärbter Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen auf Ton bei etwa 170° schmilzt.

Es liegt ein Gemisch des gesuchten Indons und des Säureamids



vor. Durch fraktioniertes Krystallisieren aus Eisessig lassen sich die beiden Verbindungen leicht voneinander trennen. Zunächst scheidet sich das rote Indon aus, dann das farblose Säureamid. Ausbeute an Indon 0,25 g, an Säureamid 0,45 g.

Das Indon bildet tiefrote Nadeln, welche nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 195° schmelzen, das Säureamid, ebenfalls aus Eisessig krystallisiert, farblose Nadelbüschel vom Schmp. 230°. Das Indon löst sich leicht in Benzol, Alkohol, Äther und Eisessig, das Säureamid leicht in Alkohol und Eisessig. Die Lösungsfarbe des Indons in konzentrierter Schwefelsäure ist tiefrot; das Säureamid gibt mit konzentrierter Schwefelsäure zunächst eine schwach gelb gefärbte Lösung, deren Farbe auf dem Wasserbade allmählich in Violettrot übergeht (Indonbildung).

Analyse des Indons.

4,653 mg gaben 10,620 mg $CO_2$ und 1,30 mg $H_2O$.
6,493 mg „ 0,298 ccm N bei 23° und 750,5 mm.

| Berechnet für $C_{15}H_8O_3NCl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 63,05 | 62,25 % |
| H | 2,82 | 3,13 „ |
| N | 4,90 | 5,23 „ |

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 282 (1902).

Analyse des Säureamids.

4,887 mg gaben 10,720 mg $CO_2$ und 1,57 mg $H_2O$.
6,740 mg „ 0,548 ccm N bei 23° und 754 mm.

| Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 59,50 | 58,82 % |
| H | 3,67 | 3,59 „ |
| N | 9,26 | 9,30 „ |

Versuch zur Veresterung des Nitrils. 0,2 g Nitril wurden, wie unter 1. angegeben, mit 30 ccm absolutem Methylalkohol und trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Es resultierte in quantitativer Ausbeute unverändertes Nitril vom Schmp. 182°, dessen Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial keine Depression gab.

### b) Versuche von H. Kübler

#### 1. p,μ-Dicyanstilben

Man erhitzt 3 g p-Cyanbenzylcyanid[1]) mit 2 g frisch destilliertem Benzylaldehyd und einigen Tropfen Piperidin am Steigrohr auf 100—110°. Nach etwa einer Stunde ist das Reaktionsgemisch zu einer festen, gelbbraunen Masse erstarrt, die auf Ton abgepreßt wird. Rohausbeute 5 g. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert: Farblose, seidenglänzende Nädelchen vom Schmp. 146—147°. Reinausbeute 3,5 g.

0,1530 g gaben 15,7 ccm N bei 18° und 753 mm.

| Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 12,17 | 11,93 % |

#### 2. μ-Cyanstilben-p-carbonsäuremethylester

Leitet man in die Aufschlämmung von 1 g Dicyanstilben in 50 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbade unter Rückfluß einen kräftigen Strom von trockenem Chlorwasserstoff ein, so geht das Nitril allmählich mit schwach gelber Farbe in Lösung. Dann beginnt die Ausscheidung einer farblosen, krystallinischen Substanz. Nach zweistündiger Versuchsdauer gießt man den abgekühlten, breiartigen Kolbeninhalt in 200 ccm kaltes Wasser. Ausscheidung einer schwach rosa gefärbten Krystallmasse, die nach dem Trocknen auf Ton (Ausbeute 1,2 g) aus siedendem

[1]) Mellinghoff, Ber. 22, 3209 (1889).

Alkohol umkrystallisiert wird. Fast farblose, schwach rosa gefärbte Nädelchen von seidenartigem Glanz, die bei 146—147° klar durchschmelzen. Das Gemisch von Ester und Dicyanstilben zeigt starke Schmelzpunktsdepression (Schmp. 132°).

0,1586 g gaben 7,3 ccm N bei 15° und 760 mm.

| Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2N$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 5,33 | 5,46 % |

### 3. α-Cyanstilben-p-carbonsäureäthylester

Die Darstellung dieses Esters entspricht ganz der des Methylesters der Reihe, nur muß die Veresterung des Nitrils wiederholt werden, um ein völlig analysenreines Produkt zu erhalten. Ausbeute fast quantitativ. Aus 96 prozent. Alkohol umkrystallisiert: Farblose, feine Nädelchen vom Schmp. 133 bis 134°.

0,1570 g gaben 6,8 ccm N bei 17° und 762 mm.

| Berechnet für $C_{18}H_{15}O_2N$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 5,06 | 5,11 % |

### 4. 2-Phenylindon-4'-carbonsäureamid

2 g Dicyanstilben werden mit 15 g konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die tief carminrote Lösung in 200 ccm abgekühltes Wasser gegossen und die rotorangefarbene Fällung abfiltriert. Ausbeute fast quantitativ. Beim Umkrystallisieren aus Toluol erhält man kleine, orangefarbene Kryställchen, die bei 198° schmelzen. Aus Eisessig krystallisiert die Verbindung in schönen, orangefarbenen Nadelbüscheln vom gleichen Schmelzpunkt. Leicht löslich in siedendem Eisessig, kaum löslich in wäßriger Natronlauge; bei längerem Kochen mit Natronlauge entsteht eine rotorangefarbene Lösung. Unlöslich in wäßrigem Ammoniak.

2,437 mg gaben 6,815 mg $CO_2$ und 1,03 mg $H_2O$.
0,0704 g „ 3,2 ccm N bei 17° und 764 mm.

| Berechnet für $C_{16}H_{11}O_2N$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 77,11 | 76,27 % |
| H | 4,42 | 4,73 „ |
| N | 5,63 | 5,38 „ |

### 5. p,μ-Dicyan-p′-methoxystilben

Erhitzen von 5 g p-Cyanbenzylcyanid mit 6 g Anisaldehyd und einigen Tropfen Piperidin auf dem Ölbade am Steigrohr. Reaktionstemperatur zunächst 100°, dann 110—130°; Reaktionsdauer stark eine Stunde. Umkrystallisieren der auf Ton abgepreßten und getrockneten Reaktionsmasse aus siedendem Alkohol. Grünstichig hellgelbe, filzige Nädelchen vom Schmp. 161—162°; Ausbeute an reiner Substanz 7,5 g.

0,1716 g gaben 15,9 ccm N bei 21° und 756 mm.

| Berechnet für $C_{17}H_{12}ON_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 10,77 | 10,70 % |

Erwärmt man Dicyan-methoxystilben etwa eine Stunde lang mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so entsteht eine braunrote Lösung, in der kein Indonderivat enthalten ist. Es lassen sich beim Aufarbeiten mit Wasser und wäßrigem Ammoniak nur farblose Nadeln isolieren, in denen das Ammoniumsalz einer Sulfonsäure vorliegt.

### 6. μ-Cyan-p′-methoxystilben-p-carbonsäuremethylester

Behandeln von Dicyan-methoxystilben mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff auf dem Wasserbade. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert: Hellgelbe Nädelchen, die bei 158° zu einer orangefarbenen Flüssigkeit schmelzen.

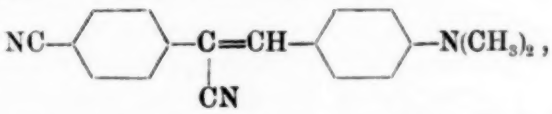
0,1541 g gaben 6,4 ccm N bei 24° und 767 mm.

| Berechnet für $C_{18}H_{15}O_3N$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 4,78 | 4,82 % |

## c) Versuche von H. Behr

### 1. Monoamid der p′-Dimethylaminostilben-μ,p-dicarbonsäure

Ausgangsmaterial ist das Dinitril:



dessen Darstellung von P. Pfeiffer und H. Behr[1]) bereits beschrieben worden ist.

[1]) Ann. Chem. **465**, 49 (1928).

Eine Lösung von 5 g Dinitril in 75 g konz. Schwefelsäure wurde eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, über Nacht stehen gelassen, dann in Wasser gegossen und die wäßrige Lösung mit wäßrigem Ammoniak neutralisiert. Es schieden sich gelbe Flocken ab, die auf Ton getrocknet wurden. Ausbeute 7 g. Aus Eisessig umkrystallisiert: Gelbbraune Nadelbüschel vom Schmp. 268°, in denen wahrscheinlich das Diamid der Reihe vorliegt.

7 g des rohen Amids wurden nun so lange mit 500 g 10 prozent. Natronlauge am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten war (Versuchsdauer etwa 10 Stunden). Dann wurde die siedend heiße Lösung durch Asbest filtriert und 12 Stunden lang stehen gelassen. Es schied sich ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag ab (Na-Salz der Amidsäure), der abfiltriert und in Wasser gelöst wurde. Die filtrierte wäßrige Lösung gab mit Essigsäure hellgelbe Flocken der freien Amidsäure. Ausbeute 3,5 g.

Dieses gelbe Pulver ist ein Hydrat der Amidsäure, welches beim Erhitzen auf stark 100° in die rotorange, wasserfreie Form übergeht. Krystallisiert man die gelbe Amidsäure aus heißem Alkohol um, so erhält man die wasserfreie Form in rotorangen Blättchen vom Schmp. 264°. Sie lösen sich in Alkohol mit gelber Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt wieder das Hydrat in gelben Flocken aus. In krystallinischer Form erhält man das Hydrat, wenn man die siedend heiße, wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Amidsäure mit verdünnter Essigsäure versetzt.

$H_2O$-Bestimmung des Hydrats (4 Tage neben $CaCl_2$ getrocknet).

0,3083 g gaben beim Erhitzen 0,0209 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3N_2, H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 5,49 | 6,78 % |

Analyse der wasserfreien Krystalle.

0,1533 g gaben 0,3907 g $CO_2$ und 0,0788 g $H_2O$.
5,031 mg „ 12,805 mg $CO_2$ und 2,53 mg $H_2O$.
0,1051 g „ 8,2 ccm N bei 22° und 765 mm.

| Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3N_2$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 69,68 | 69,51 | 69,42 % |
| H | 5,80 | 5,75 | 5,63 „ |
| N | 9,04 | 9,09 | — „ |

### 2. Bariumsalz der Amidsäure

Man kocht die Aufschlämmung der Amidsäure in Wasser mit einem Überschuß von Bariumcarbonat, bis keine rotorangen Teilchen mehr zu erkennen sind, filtriert heiß ab und läßt erkalten. Allmähliche Abscheidung hellgelber, spießiger Nadeln, die zunächst über Chlorcalcium und dann bei 120—130° getrocknet werden.

0,1166 g gaben 0,0352 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $(C_{18}H_{17}O_3N_2)_2Ba$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ba | 18,19 | 17,77 % |

Löst man das Bariumsalz unter Erwärmen in verdünnter Salzsäure und versetzt die saure Lösung nach dem Filtrieren mit Natriumacetat, so fällt ein rotoranger Niederschlag von unveränderter Amidsäure aus. Aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 264°.

### 3. Methylester der Amidsäure

Man leitet in eine Aufschlämmung von 0,5 g Amidsäure in 30 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbade trockenen Chlorwasserstoff ein. Nach etwa 2 Stunden läßt man erkalten, gießt die rötlichgelbe, alkoholische Lösung in Wasser, übersättigt mit wäßrigem Ammoniak und saugt die grünstichig gelben Flocken ab. Aus Alkohol umkrystallisiert: Kanariengelbe Blättchen, aus Benzol umkrystallisiert: Kanariengelbe Nädelchen; beide Ausbildungsformen schmelzen bei 217° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Benzol und Eisessig. Ausbeute an reinem Ester 48% der Theorie. Beim Erwärmen des Esters mit 10 proz. wäßriger Natronlauge auf dem Wasserbade tritt Verseifung ein. Schmelzpunkt der regenerierten, rotorangen Amidsäure 264°.

Analyse:

0,1457 g gaben 0,3748 g $CO_2$ und 0,0800 g $H_2O$.
0,0920 g „ 6,7 ccm N bei 20° und 762 mm.
6,203 mg „ 0,445 ccm N bei 18° und 754 mm.

| Berechnet für $C_{19}H_{20}O_3N_2$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 70,37 | 70,16 | — % |
| H | 6,17 | 6,14 | — „ |
| N | 8,64 | 8,51 | 8,35 „ |

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0,0136 g Methylester, gelöst in 0,2162 g Campher vom Schmp. 180,5°, gaben eine Schmelzpunktserniedrigung von 7,5°; Konstante = 400.

Mol.-Gew.: Ber. 324. Gef. 335.

### 4. Äthylester der Amidsäure

Einleiten von Chlorwasserstoff auf dem Wasserbade während 2 Stunden in eine Aufschlämmung von 0,5 g Amidsäure in 40 ccm absolutem Alkohol, Eingießen des erkalteten Reaktionsgemisches in Wasser und Übersättigen der wäßrigen Lösung mit 25 prozent. wäßrigem Ammoniak. Aus Benzol umkrystallisiert: Kanariengelbe, seidenglänzende Nädelchen, die bei 168° weich werden und bei 185° klar durchschmelzen. Ausbeute an reinem Ester, der in Alkohol, Benzol und Eisessig in der Wärme leicht löslich ist, 54% der Theorie.

0,1035 g gaben 7,3 ccm N bei 21° und 762 mm.

| Berechnet für $C_{20}H_{22}O_3N_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 8,29 | 8,21 % |

Bonn, November 1928.